

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean DAUSQUE

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE EN MILIEU ACÉTIQUE
DE QUELQUES ETHER-OXYDES D'ALCOOLS AROMATIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

M. TRUFFAULT : Président

M. KERGOMARD	}	Examineurs
M ^{lle} DONDON		
M. FELKIN		

UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND
FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean DAUSQUE

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE EN MILIEU ACÉTIQUE
DE QUELQUES ETHER-OXYDES D'ALCOOLS AROMATIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

M. TRUFFAULT : Président

M. KERGOMARD

M^{lle} DONDON

M. FELKIN

} Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND



LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Jean DAVOQUE
Ingénieur Chimiste à la S. C. S.
à Clermont-Ferrand

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA COURBE EN MILIEU ACÉTIQUE
DE QUELQUES ÉTHER-OXYDES D'ALCOOLS AROMATIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 31 Octobre 1913 devant la Commission d'Examen

M. YUFFAULT : Président
M. LEBLANC : Examinateur
M. DUBOIS : Examinateur
M. LÉVY : Examinateur

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
FACULTE DES SCIENCES

M. REMY	:	Doyen
M. DUBOIS	:	Assesseur
M. ROQUES	:	Assesseur



PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique
M.	HOVASSE Raymond	Zoologie
M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	REMY Paul	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M.	ROQUES Maurice	Géologie-Minéralogie
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Géologie-Minéralogie
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale-Zoologie
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale - Botanique
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	KRASNER Marc	Algèbre Supérieure
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale
M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mlle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	COMBE René	Physique
M.	de PUYTORAC Pierre	Biologie - Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BALANZAT Manuel	Mathématiques
----	-----------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BAILLAUD	Botanique
M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
Mlle	DONDCN Marie-Louise	Chimie-Physique
M.	SAUREL Jean	Physique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	GUILLAUME Marcel	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M.	BATHIER Marcel	Physique
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	PHAM Tan Hoang	Mathématiques
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	BEN-AÏM Roger	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques
M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques

Monsieur le Professeur TRUFFAULT me fait le grand honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens à l'en remercier vivement.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Systématique, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGOMARD. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mon profond respect et ma sincère reconnaissance.

Je prie Mademoiselle le Professeur DONDON d'agréer l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du Jury et d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur FELKIN, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et ses conseils fort utiles.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui important qu'il m'a procuré en m'acceptant comme candidat Docteur-Ingénieur.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire pour leur esprit d'entraide et leur complaisance.

INTRODUCTION

La cinétique de la coupure des éther-oxydes a été jusqu'à présent rarement étudiée d'une façon systématique, contrairement aux autres réactions de substitutions nucléophiles telles que les solvolyses d'halogénures d'alcoyles et d'aryle sulfonates. Pourtant, de nombreux auteurs se sont intéressés à cette réaction de coupure, et BURWELL a rassemblé tous les résultats obtenus ; mais nous pouvons constater, mises à part quelques exceptions, que ces études sont généralement de caractère qualitatif.(1).

Nous pouvons, par contre, citer les résultats obtenus par MAYO et SCHULTZ (2) sur la coupure de l'éther éthylique. Ces auteurs ont étudié la réaction de coupure en employant, soit des solutions diluées d'acide bromhydrique dans l'éther, soit des solutions équimoléculaires d'éther et d'acide bromhydrique dans des solvants tels que le chlorobenzène, le toluène et le chloroforme.

En opérant avec un gros excès d'éther, ou dans le chlorobenzène, les auteurs obtiennent l'équation cinétique suivante :

$$-\frac{d \left\{ (C_2H_5)_2O \right\}}{dt} = k \left\{ HBr \right\}^2 \left\{ (C_2H_5)_2O \right\}$$

Ils suggèrent que la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire se produit entre $(C_2H_5)_2O$. HBr et HBr.

Dans le chloroforme, l'expression de la vitesse devient

$$-\frac{d \left| (C_2H_5)_2O \right|}{dt} = k \left| (C_2H_5)_2O \right|^{3/2} \left| HBr \right|^{3/2}$$

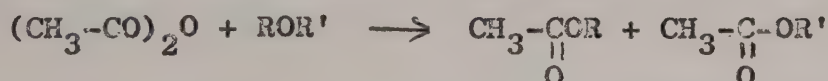
Les auteurs pensent que ce résultat indique la présence d'une réaction entre $(C_2H_5)_2O$, HBr et Br^- ; la concentration en ion Br^- étant proportionnelle à la racine carrée de

$$\left| (C_2H_5)_2O \right| \cdot \left| HBr \right|$$

HUGHES et INGOLD (3) ont également étudié la coupure de quelques éther-oxydes en solution dans l'acide acétique et en présence d'acide bromhydrique. Ils ont conclu que les éthers comportant des groupements secondaires ou tertiaires se coupaient suivant un mécanisme de type Sn_1 , par contre, que les éthers, comportant uniquement des groupements primaires, réagissaient suivant un mécanisme de substitution nucléophile de type Sn_2 .

Au laboratoire, une étude cinétique de la réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique a été effectuée par de BOISSET de TORSIAC (4). Il opérait à 25° en solution dans l'acide acétique, en présence d'anhydride acétique et d'acide perchlorique comme catalyseur.

La réaction s'écrit :



Deux faits expérimentaux furent mis en évidence :

1) - La cinétique de la réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique obéit à une loi d'ordre 2, soit un ordre 1 en anhydride acétique et 1 en éther-oxyde.

L'équation cinétique est donc de la forme

$$v = k \left[(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O} \right] \left[\text{ROR}' \right]$$

2) - La réaction est catalysée par les acides, la constante de vitesse étant proportionnelle à la concentration en protons.

Ces deux faits expérimentaux ne permettaient pas de préciser un mécanisme réactionnel.

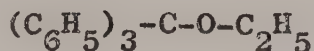
Nous avons repris cette étude d'une façon plus systématique dans le but de déterminer les mécanismes de coupure, d'une part pour l'éther méthyl-benzylique,



d'autre part pour les éthers éthyliques du benzhydrol



et du triphénylcarbinol



Dans une première partie, nous préciserons la cinétique de la coupure de l'éther méthyl-benzylique, ce qui nous permettra de présenter un mécanisme.

Nous étudierons ensuite la catalyse de la réaction de coupure par différents acides.

Dans la seconde et la troisième partie, nous étudierons respectivement la cinétique de la coupure des éthers éthyliques du benzhydrol et du triphénylcarbinol.

Nous donnerons en fin d'exposé une partie expérimentale.

PREMIERE PARTIE

ETHER METHYL-BENZYLIQUE

: :
: CHAPITRE I :
: :

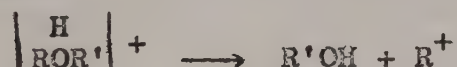
MECANISME REACTIONNEL

I - MECANISME PROPOSE

On considère, en général, que les éther-crydes en présence d'acides (acides protoniques ou de Lewis), donnent un ion oxonium, ce qui aboutit, dans le cas particulier d'acides protoniques, à l'équilibre :



On admet également que, dans beaucoup de cas, l'oxonium ainsi formé se coupe en donnant un alcool et un ion carbonium.



Rappelons que nous effectuons la coupure de l'éther méthyl-benzylique en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique, l'acide acétique étant utilisé comme solvant. On pouvait donc penser que l'éther méthyl-benzylique donnait un oxonium avec les protons de l'acide perchlorique, puis que cet oxonium se coupait en donnant un carbonium et un alcool, lequel réagissait alors avec l'anhydride acétique présent dans le milieu réactionnel.

Dans ces conditions, nous avons envisagé un mécanisme de coupure en 4 stades, faisant intervenir un ion carbonium intermédiaire.

1er stade : Formation de l'ion oxonium :

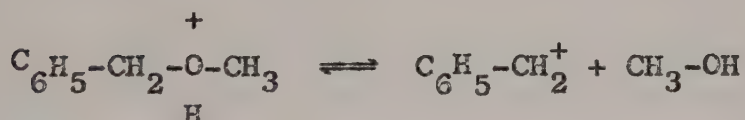


2ème stade : Coupure de l'ion oxonium :



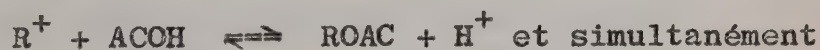
La facilité de formation d'un carbonium, sur un atome de carbone déterminé, dépend des effets mésomère et inducteurs des substituants fixes sur le carbone en question. Dans le cas de l'éther méthybenzylique, il est évident que le carbonium benzylique se formera beaucoup plus facilement que le carbonium méthylique, du fait des possibilités de délocalisation de la charge positive dans le cycle benzénique.

Nous admettons donc la coupure suivante



Les fragments de la coupure donnent alors les réactions suivantes

3ème stade : Acétylation du carbonium par le solvant

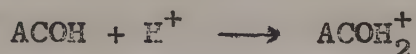


4ème stade : Acétylation de l'alcool



Remarque :

Dans les conditions de concentration où nous opérons, il est peu probable qu'il existe des protons libres dans le milieu. Nous pouvons, par contre, admettre la formation d'un ion acidium acétique



Dans tout ce qui va suivre, pour la simplification de l'écriture, nous écrirons H^+ comme si le proton n'était pas solvaté. Ce genre d'écriture est très courant en solvant aqueux où l'on sait bien que le proton est solvaté.

En appliquant à la concentration en carbonium R^+ la loi des états stationnaires, on trouve une équation cinétique de la forme

$$v = K \left| (\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O} \right| \left| \text{ROR}' \right|$$

qui correspond bien à la réaction d'ordre 2 observée.

Une vérification immédiate s'impose : si l'on supprime l'anhydride acétique du milieu réactionnel, la loi mathématique indique que la vitesse doit être nulle.

Effectivement, nous n'avons décelé aucune trace d'acétate de benzyle (à la chromatographie en phase gazeuse) pour des concentrations en acide perchlorique de l'ordre de 2 à 10 millimoles par litre.

Le mécanisme proposé serait donc essentiellement caractérisé par le déplacement de l'équilibre :



Puisque le carbonium R^+ et l'alcool $\text{R}'\text{OH}$ disparaissent du milieu, au fur et à mesure de leur formation, le premier en réagissant avec le solvant, le second avec l'anhydride acétique.

L'absence totale de réaction, quand on supprime l'anhydride acétique, devrait alors résulter de deux faits :

- L'ion carbonium R^+ réagirait beaucoup plus lentement avec le solvant qu'avec l'alcool $\text{R}'\text{OH}$ résultant de la coupure de l'oxonium.

- En l'absence d'anhydride acétique, l'alcool $\text{R}'\text{OH}$ n'est pas estérifié. Ce deuxième point peut être vérifié expérimentalement. On constate qu'effectivement, la réaction d'estérification de l'alcool méthylique par l'acide acétique est très lente avec les quantités de catalyseur utilisées.

Si, par contre, on augmente suffisamment les quantités de catalyseur (acide perchlorique), l'estérification de l'alcool méthylique devient rapide. Par suite, dans ces conditions, la réaction de coupure devrait être possible, puisque l'alcool méthylique formé disparaîtrait du milieu et déplacerait l'équilibre. Ainsi, dans un milieu suffisamment acide, l'anhydride acétique deviendrait inutile.

Nous avons donc augmenté la concentration en acide perchlorique, jusqu'à des quantités de l'ordre de 0,2 mole par litre. En présence de telles quantités de catalyseur, la réaction d'estérification de l'alcool méthylique, en solution dans l'acide acétique, est pratiquement immédiate.

Or, même dans ces conditions, on n'observe aucune coupure de l'éther méthyl-benzylique. Il y a donc une contradiction entre le mécanisme proposé et les faits expérimentaux.

En effet, tout ce qui précède montre qu'il n'y a pas formation d'alcool, ce qui revient à dire que l'ion oxonium ne se coupe pas. Dans ces conditions, l'anhydride acétique aurait un tout autre rôle que celui d'un simple réactif d'estérification.

En résumé :

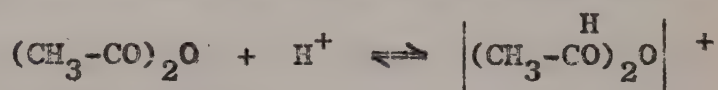
- 1) - L'ion oxonium $\left| \text{ROR}'\text{H} \right|^+$ ne se coupe pas.
- 2) - L'anhydride acétique est indispensable pour que la réaction de coupure ait lieu.
- 3) - La réaction est catalysée par les acides.

Nous avons alors supposé que le réactif de coupure était l'anhydride acétique protoné, c'est-à-dire l'ion anhydridium acétique. On a remarqué, en effet, que ce composé est beaucoup plus électrophile que l'acide acétique protoné. Ainsi, BURTON et PRAILL (5) constatent que, en présence d'acides forts tels que l'acide perchlorique, l'acide acétique ne donne aucune réaction d'acétylation du noyau aromatique ; par contre l'addition d'acides forts à l'anhydride acétique donne un réactif capable d'acétyler le noyau aromatique.

La structure de ce réactif acétylant sera discutée ultérieurement. On aurait pu envisager que la consommation, constatée expérimentalement, d'anhydride acétique est due à l'acétylation du noyau benzénique, réaction qui aurait conduit à une acétophénone substituée. Nous avons donc isolé et caractérisé les produits de la réaction de l'anhydride acétique sur l'éther méthyl-benzyle. Il s'agit bien d'acétates de méthyle et de benzyle à l'exclusion de tout autre produit.

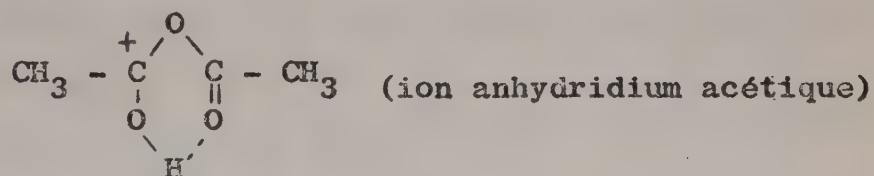
Cette nouvelle hypothèse nous a permis d'envisager un mécanisme en trois stades :

1er stade : Formation de l'ion anhydridium acétique



Constante d'équilibre K_1

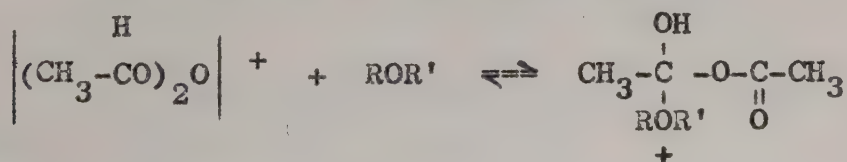
La forme protonée de l'anhydride acétique pouvant s'écrire



on voit sur le schéma les possibilités de délocalisation.

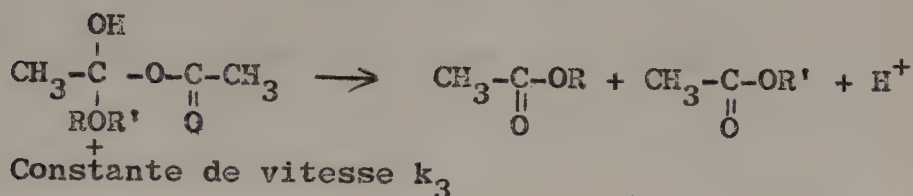
2ème stade :

Formation d'un ion oxonium à partir de l'ion anhydridium acétique et de l'éther-oxyde :



constante d'équilibre K_2 .

3ème stade : Coupure de l'ion oxonium :



Le mécanisme de ce troisième stade reste à préciser.

Les trois premiers stades étant admis, la loi cinétique peut s'établir de deux manières différentes suivant les hypothèses de départ.

1ère hypothèse :

Nous supposons que les deux premiers stades constituent des prééquilibres, ce sont en effet des équilibres acides-bases, la réaction 3 par contre fait intervenir la coupure de liaisons carbone-carbone, nous pouvons admettre de ce fait qu'elle est plus lente. Elle imposera donc la vitesse globale de la réaction.

Posons

X : concentration en $\left| \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 - \text{CO} \end{array} \right|_2 \text{O}^+$

Y : concentration en $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad || \\ \text{ROR}' \quad \text{O} \end{array}$

E : concentration en éther-oxyde

B : concentration en anhydride acétique

D'après l'hypothèse formulée, nous pouvons écrire :

$$K_1 = \frac{X}{B \cdot H} \quad \text{avec} \quad X = K_1 BH$$

$$K_2 = \frac{Y}{X \cdot E} \quad \text{avec} \quad Y = K_2 XE$$

$$\text{d'où} \quad Y = K_1 K_2 H \cdot B \cdot E$$

Nous avons

$$\frac{dY}{dt} = -k_3 Y$$

En portant dans cette équation la valeur de Y, on obtient

$$\frac{dY}{dt} = -k_3 K_1 K_2 H \cdot B \cdot E$$

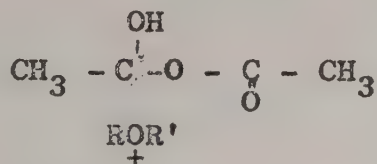
Posons, d'une part :

- a : concentration initiale en éther-oxyde
- b : concentration initiale en anhydride acétique
- x : Nombre de molécules d'acétates ACOR ou ACOR' formées.

D'autre part :

$$k = k_3 K_1 K_2 \quad \text{et} \quad K = kH$$

Nous remarquons que la formation d'une molécule d'acétate, correspond à la disparition d'une molécule de l'oxonium complexe



Nous pouvons donc écrire

$$- \frac{dY}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

soit en définitive

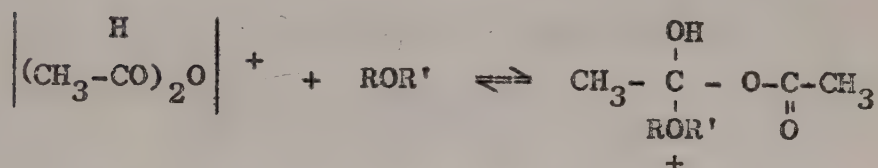
$$\frac{dx}{dt} = k_3 K_1 K_2 H \cdot E \cdot B$$

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - x) \quad (1)$$

2ème hypothèse :

Nous supposons que seul le premier stade est un pré-équilibre.

Dans ces conditions la réaction 2 s'écrit



constante de vitesse k_2 et k'_2 (k_{-2})

$$\frac{dE}{dt} = - k_2 XE + k'_2 Y \quad (2)$$

et
$$\frac{dY}{dt} = k_2 XE - k'_2 Y - k_3 Y$$

Si nous considérons que l'oxonium complexe est un intermédiaire existant en très faible quantité dans le milieu, nous pouvons alors appliquer à sa concentration Y la loi des états stationnaires.

Soit

$$\frac{dY}{dt} = 0$$

d'où
$$k_2 XE = Y (k'_2 + k_3)$$

$$Y = \frac{k_2 XE}{k_2' + k_3}$$

En portant cette valeur de Y dans l'équation 2 nous obtenons :

$$\frac{dE}{dt} = - k_2 XE + k_2' \frac{k_2 XE}{k_2' + k_3}$$

$$\frac{dE}{dt} = + k_2 \left[\frac{k_2'}{k_2' + k_3} - 1 \right] X \cdot E$$

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{k_2 k_3}{k_2' + k_3} XE$$

Portons la valeur de X dans l'équation

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{k_2 k_3 K_1}{k_2' + k_3} H \cdot B \cdot E$$

En posant :

$$k' = \frac{k_2 k_3 K_1}{k_2' + k_3} \quad \text{et} \quad K' = kH$$

Nous obtenons

$$\frac{dx}{dt} = K' (a - x) (b - x) \quad (3)$$

Nous pouvons constater que les deux équations cinétiques (1) et (3) sont identiques, et qu'elles correspondent bien à une réaction d'ordre 2. Seule la constante de vitesse présente une forme différente.

Par intégration nous obtenons :

$$Kt = \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{b-x}{a-x} + \text{cte}$$

Au temps $t = 0$ $x = 0$

$$\text{cte} = - \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{b}{a}$$

$$\text{et } Kt = \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{a}{b} \frac{b-x}{a-x} \quad (4)$$

En posant le rendement de coupure

$$p = 100 \frac{x}{a}$$

l'équation (4) s'écrit

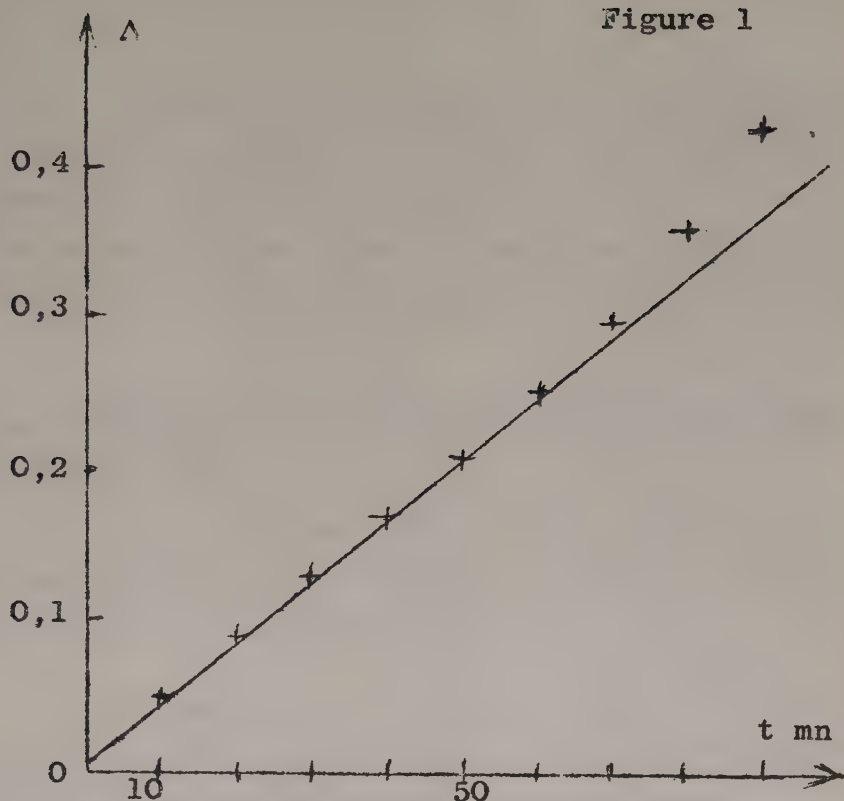
$$Kt = \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{100 - p a/b}{100 - p} \quad (5)$$

La figure 1 donne un exemple de courbe obtenue avec l'équation (5). On trouvera au tableau I les valeurs du rendement de coupure en fonction du temps.

=====	
(t minutes :	p %)
(----- :	-----)
(0 :	0)
(10 :	16,65)
(20 :	25,37)
(30 :	34,75)
(40 :	42,01)
(50 :	49,21)
(60 :	54,66)
(70 :	61,02)
(80 :	66,41)
(90 :	71,85)
=====	

Tableau I

Figure 1



Quand nous portons sur un graphique les valeurs de

$$\log \frac{100 - p \cdot a/b}{100 - p} = \Delta$$

en fonction du temps, nous constatons que les points sont alignés, sauf ceux qui correspondent à des rendements de coupure supérieurs à 60 %.

Ce phénomène sera expliqué par la suite.

Afin de vérifier l'équation cinétique trouvée, nous avons effectué différentes réactions de coupure en faisant varier les concentrations initiales en anhydride acétique, et en éther-oxyde.

Dans une première série, nous avons fait varier la concentration en anhydride acétique en laissant constantes les concentrations en catalyseur et en éther-oxyde. Dans une deuxième série, nous avons fait varier la concentration en éther-oxyde.

II - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ANHYDRIDE ACETIQUE :

Le tableau II donne les pourcentages de coupure pour ces différents essais. Les courbes sont représentées figure (2).

Comme nous pouvons le constater, la variation de la concentration en anhydride acétique n'influe pas sur la constante de vitesse. Les variations observées étant discontinues, nous pouvons supposer qu'elles sont dues à des erreurs d'expérience.

Calculons pour X une valeur moyenne

$$K_m = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot l \cdot \text{mn}^{-1}$$

L'erreur absolue sera

$$\Delta K_m = 0,1$$

$$\text{d'où } K = (6,9 \pm 0,1) 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot l \cdot \text{mn}^{-1}$$

Ce qui donne une erreur relative

$$\frac{\Delta K}{K} \ll 2 \%$$

Cette valeur de l'erreur relative correspond bien à la précision obtenue dans tous les cas dans le calcul de la constante K.

(	FOR'	"	"	"	"	"	"	"	)
(	mole/l	"	0,081	"	0,083	"	0,083	"	0,080
(	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(	(CH ₃ -CO) ₂ O	"	"	"	"	"	"	"	"
(	mole/l	"	0,113	"	0,267	"	0,376	"	0,460
(	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(	temps	"	"	"	"	"	"	"	"
(	minutes	"	p	"	p	"	p	"	p
(	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(	5	"	"	7,40	"	14,92	"	10,68	16,89
(	10	"	6,50	16,22	"	23,77	"	25,52	31,46
(	15	"	"	23,27	"	32,74	"	38,41	44,19
(	20	"	11,79	36,32	"	37,93	"	43,93	53,61
(	25	"	"	35,61	"	48,55	"	49,45	60,83
(	30	"	17,33	42,66	"	53,98	"	56,81	66,46
(	35	"	"	46,18	"	59,17	"	64,17	71,85
(	40	"	24,55	"	"	"	"	"	"
(	50	"	26,28	"	"	"	"	"	"
(	60	"	32,01	"	"	"	"	"	"
(	70	"	37,43	"	"	"	"	"	"
(	Constante	"	"	"	"	"	"	"	"
(	K	"	6,8.10 ⁻²	"	7,1.10 ⁻²	"	7,1.10 ⁻²	"	6,8.10 ⁻²
(	mole ⁻¹ .l	"	"	"	"	"	"	"	"
(	mn ⁻¹	"	"	"	"	"	"	"	"

TABLEAU II

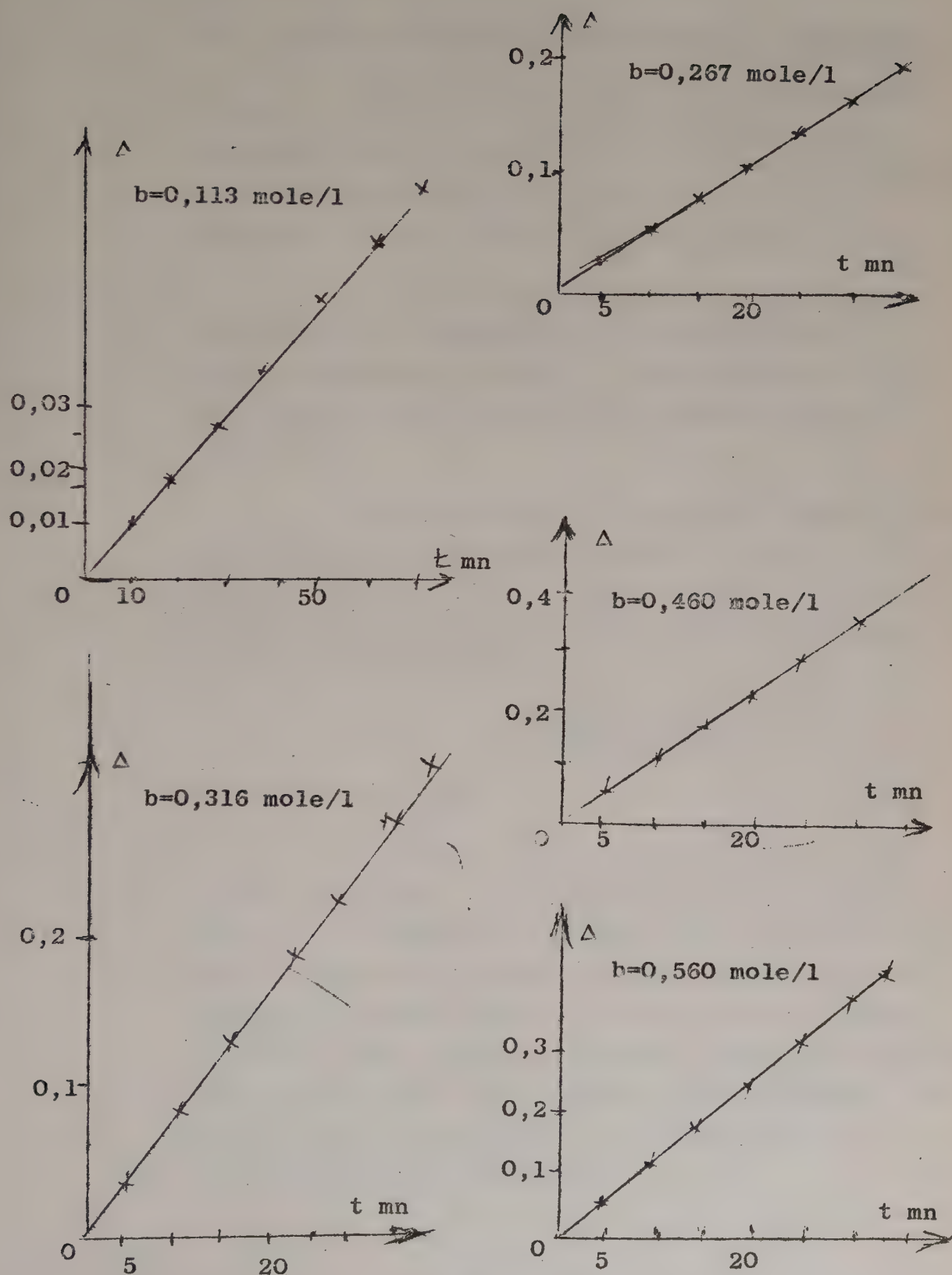


Figure 2

III - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ETHER-OXYDE :

Nous avons fait varier la concentration en éther-oxyde tout en gardant constantes les concentrations en catalyseur et en anhydride acétique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III. Les courbes sont représentées figure 3.

La constante de vitesse K varie donc en fonction de la concentration en éther-oxyde. Sur un graphique (figure 4), nous avons porté les constantes K en fonction des concentrations en éther-oxyde.

A première vue, ce phénomène semble infirmer l'hypothèse du mécanisme proposé. En fait, en étudiant de plus près certains facteurs on peut l'expliquer, de même que le phénomène déjà observé, d'une mauvaise linéarité des points

$$\left(\log \frac{100 - p}{100 - p_0}, t \right)$$

en fin de réaction.

En effet, le mécanisme précédent tient compte uniquement des protons de l'acide perchlorique, fixés sur l'anhydride acétique. Or, il paraît à peu près évident que les protons peuvent également se fixer sur l'éther-oxyde en donnant un ion oxonium $|ROR'H|^+$. Ces protons deviennent ainsi inutilisables pour la catalyse acide. On peut donc envisager une variation de la constante K en fonction de la concentration en éther-oxyde.

(ROR'	"	"	"	"	"	"
(mole/l	"	0,032	"	0,089	"	0,158
(	"	"	"	"	"	0,320
(	"	"	"	"	"	"
((CH ₃ -CO) ₂ O	"	"	"	"	"	"
(mole/l	"	0,573	"	0,620	"	0,621
(	"	"	"	"	"	0,601
(	"	"	"	"	"	"
(temps	"	"	"	"	"	"
(minutes	"	p	"	p	"	p
(	"	"	"	"	"	"
(5	"	"	"	"	5,47	3,22
(10	"	9,24	"	14,81	"	12,62
(15	"	"	"	"	17,03	10,85
(20	"	28,25	"	27,40	"	22,44
(25	"	"	"	"	27,72	18,47
(30	"	35,37	"	39,89	"	33,06
(35	"	"	"	"	36,61	25,15
(40	"	44,88	"	47,74	"	"
(50	"	54,38	"	57,24	"	"
(60	"	61,67	"	64,97	"	"
(70	"	68,64	"	71,27	"	"
(	"	"	"	"	"	"
(Constante K	"	"	"	"	"	"
(mole ⁻¹ .l.mn ⁻¹	"	3,13.10 ⁻²	"	2,83.10 ⁻²	"	2,28.10 ⁻²
(	"	"	"	"	"	1,57.10 ⁻²

TABLEAU III

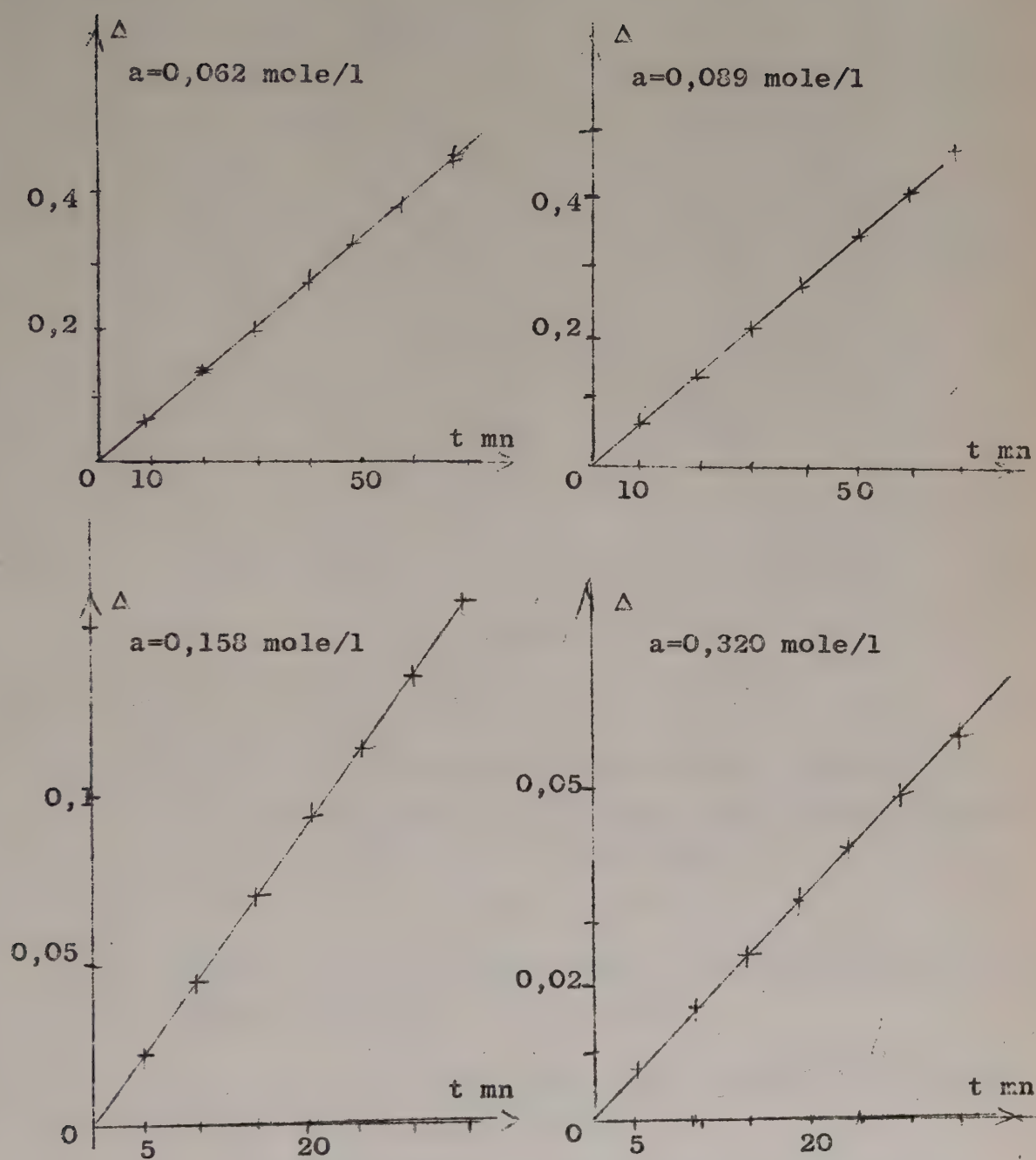


Figure 3

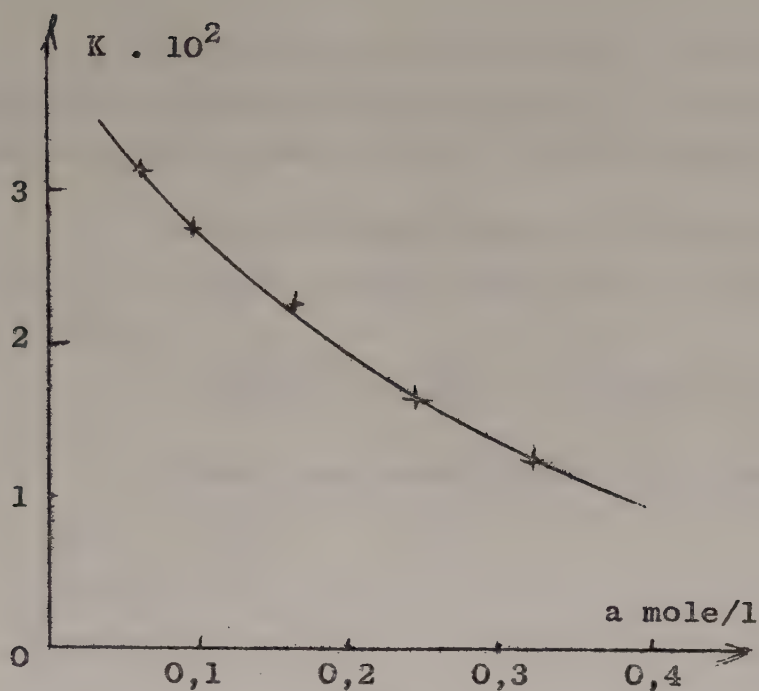


figure 4

Une première constatation s'impose :
La concentration en catalyseur étant beaucoup plus faible que celle de l'éther-oxyde

$$[ROR'] \ll 100[H^+]$$

il est inutile de tenir compte de la variation de concentration de l'éther-oxyde.

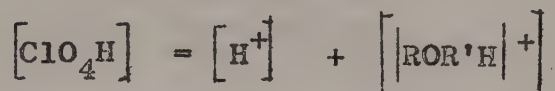
En résumé, nous nous trouvons en présence de deux faits expérimentaux :

1) - Variation de K au cours de la réaction, phénomène visible surtout en fin de réaction.

2) - D'une réaction à l'autre, plus la quantité initiale d'éther est forte, plus la vitesse est lente.

On verra par la suite que les acétates, produits au cours de la réaction de coupure, sont beaucoup moins basiques que l'éther-oxyde.

On admet généralement la dissociation totale de l'acide perchlorique dans l'acide acétique; on a donc,



Posons pour simplifier l'écriture

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \text{H} \\ [\text{HClO}_4] &= \text{H}_\text{O} \\ \left[\left| \text{ROR}'\text{H} \right|^+ \right] &= \text{Z} \end{aligned}$$

D'après l'équation $\text{ROR}' + \text{H}^+ \rightleftharpoons \left| \text{ROR}'\text{H} \right|^+$
constante d'équilibre K_3

Nous tirons

$$K_3 = \frac{\text{Z}}{\text{E} \cdot \text{H}} \quad \text{soit} \quad \text{Z} = K_3 \text{EH}$$

$$\text{d'où} \quad \text{H}_\text{O} = \text{H} + K_3 \text{EH}$$

$$\text{H}_\text{O} = \text{H}(1 + K_3 \text{E})$$

$$\text{Soit} \quad \text{H} = \frac{\text{H}_\text{O}}{1 + K_3 (\text{a} - \text{x})} \quad (6)$$

D'après l'équation (6) nous constatons que la concentration en protons dépend à chaque instant de la concentration en éther. Donc, au cours d'une réaction de coupure, le terme $(\text{a} - \text{x})$ diminuant, H augmente, ce qui correspond bien au phénomène observé figure (1).

Portons la valeur de H (6) dans l'équation (1)

$$\frac{dx}{dt} = kH (a - x) (b - x) \quad (1)$$

Nous obtenons

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kH_0 (a - x) (b - x)}{1 + K_3 (a - x)}$$

$$kH_0 dt = \frac{dx [1 + K_3 (a - x)]}{(a - x) (b - x)}$$

$$\frac{dx}{(a - x) (b - x)} + \frac{K_3 dx}{(b - x)} = kH_0 dt$$

En intégrant cette nouvelle équation différentielle, nous obtenons

$$kH_0 t + cte = \frac{1}{b - a} \text{Log} \frac{b - x}{a - x} - K_3 \text{Log} (b - x)$$

$$cte = \frac{1}{b - a} \text{Log} \frac{b}{a} - K_3 \text{Log} b$$

Soit :

$$kH_0 t = \frac{1}{b - a} \text{Log} \frac{a}{b} \frac{b - x}{a - x} - K_3 \text{Log} \frac{b - x}{b}$$

En introduisant le rendement de coupure $p = 100 \frac{x}{a}$ nous obtenons

$$kH_0 t = \frac{2,3}{b - a} \log \frac{100 - p \frac{a}{b}}{100 - p} + 2,3 K_3 \log \frac{100}{100 - p \frac{a}{b}} \quad (7)$$

Cette équation est homogène. En effet, la constante $K_3 = \frac{Z}{E \cdot H}$ est exprimée en $(\text{mole/l})^{-1}$ de même que le rapport

$$\frac{1}{b - a}$$

Par conséquent, la constante k sera donnée en $\text{mol}^{-2} \text{l}^2 \text{min}^{-1}$.

Précisons dès maintenant la structure de l'équation (7). On a déjà vu que les points

$$\left(\log \frac{100 - p \cdot a/b}{100 - p} \right)$$

sont alignés pour les valeurs de p inférieures à 60 %, et donnent ensuite une courbe incurvée vers le haut. On peut constater également que les points

$$\left(\log \frac{100}{100 - p \cdot a/b}, t \right)$$

sont alignés pour les petites valeurs de p et donnent ensuite une courbe incurvée vers le bas.

Dans ces conditions, on comprend qu'une combinaison linéaire des deux logarithmes puisse donner un alignement plus satisfaisant.

L'équation (7) peut être résolue par approximations successives. Néanmoins, il sera plus rapide de déterminer auparavant l'ordre de grandeur de la constante K_3 spécifique de la basicité de l'éther méthyl-benzylique.

IV - DETERMINATION DE LA CONSTANCE K_3

Reprenons l'équation (1)

$$\frac{dx}{dt} = kH (a - x) (b - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = V \text{ est la vitesse de la réaction.}$$

Introduisons le rendement de coupure

$$p = 100 \frac{x}{a}$$

$$\text{soit } x = \frac{a}{100} p$$

$$\text{d'où } \frac{dx}{dt} = \frac{a}{100} \frac{dp}{dt} = V$$

Pour de petits écarts de temps, nous pouvons poser en première approximation

$$V = \frac{a}{100} \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

d'où

$$kH = \frac{\frac{a}{100} \frac{\Delta p}{\Delta t}}{(a - x) (b - x)} \quad (10)$$

(Dans les calculs, nous n'avons pas tenu compte du facteur constant $a/100$)..

Considérons la courbe de rendement représentée figure (5)

Sur l'axe des abscisses, prenons les écarts de temps égaux $\Delta t_1, \Delta t_2 \dots$ à chacun correspondent les écarts de rendement $\Delta p_1, \Delta p_2 \dots \Delta p_n$.

$$a = 0,171 \text{ mole/l}$$

$$b = 0,469 \text{ mole/l}$$

$$H = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

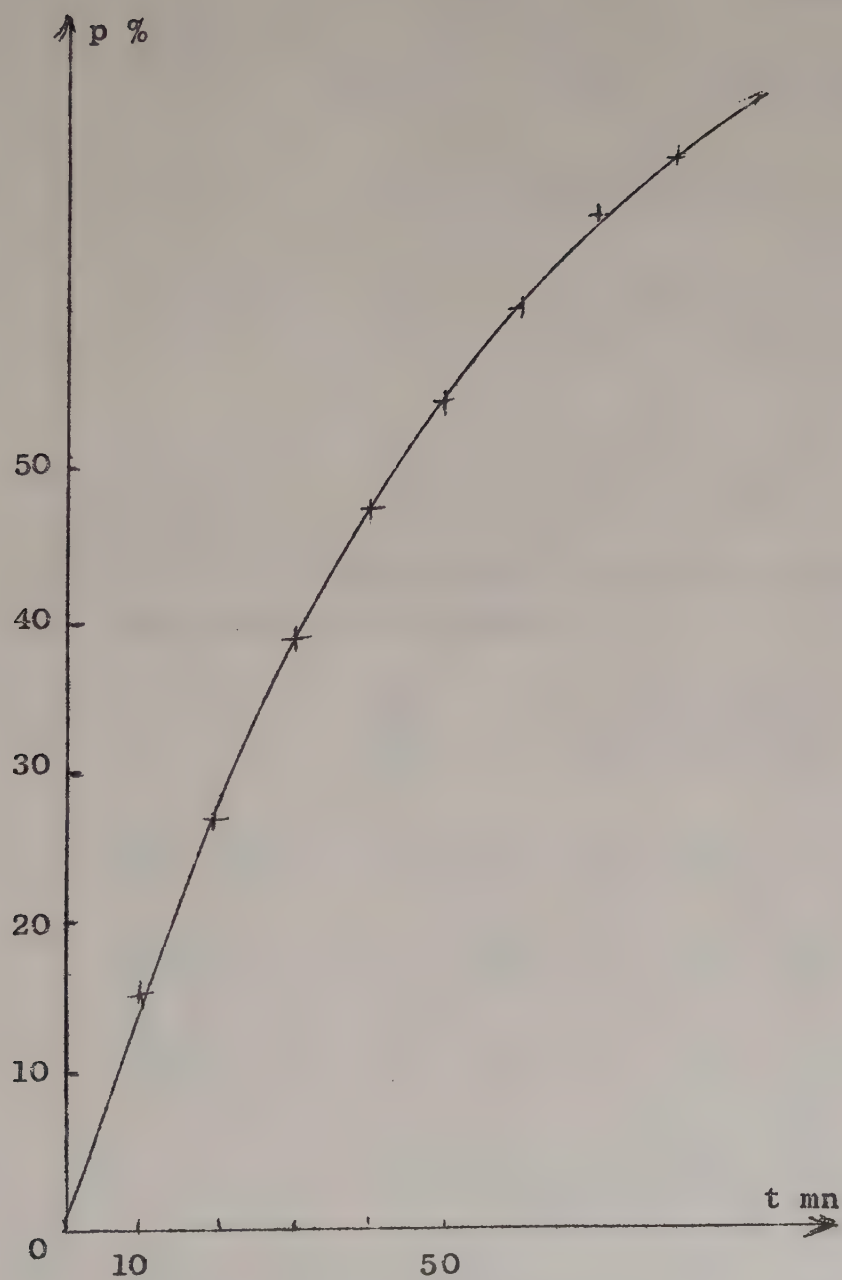


Figure 5

Nous calculons $(a - x_m)$, $(b - x_m)$ et $\frac{\Delta p}{\Delta t}$
 x_m représentant la valeur moyenne de x pour
 l'intervalle de rendement considéré.

De (10) nous tirons les différentes
 valeurs de kH : kH_1 , kH_2 , kH_3 ...
 D'après l'équation (6) nous pouvons écrire :

$$kH_1 = \frac{kH_0}{1 + K_3 (a - x_1)}$$

$$kH_2 = \frac{kH_0}{1 + K_3 (a - x_2)}$$

$$kH_n = \frac{kH_0}{1 + K_3 (a - x_n)}$$

Connaissant les valeurs de kH_1 , kH_2 , kH_n ,
 nous pouvons en tirer K_3

$$\frac{kH_1}{kH_2} = \frac{1 + K_3 (a - x_2)}{1 + K_3 (a - x_1)}$$

$$kH_1 + kH_1 K_3 (a - x_1) = kH_2 + kH_2 K_3 (a - x_2)$$

$$kH_1 K_3 (a - x_1) - kH_2 K_3 (a - x_2) = kH_2 - kH_1$$

$$K_3 \left[kH_1 (a - x_1) - kH_2 (a - x_2) \right] = kH_2 - kH_1$$

$$K_3 = \frac{kH_2 - kH_1}{kH_1 (a - x_1) - kH_2 (a - x_2)}$$

Les résultats obtenus sont donnés
 tableau IV.

=====		
(	kH_n	K_3
(	:	:
(	-----	-----
(	0,037	3,6
(	0,039	5,3
(	0,041	9,4
(	0,043	3,0
(	0,047	4,1
(	0,051	:
(	:	:
=====		

TABLEAU IV

Les valeurs de K_3 ainsi calculées manquent totalement de précision à cause de la méthode graphique employée.

Néanmoins, par ce procédé, nous avons obtenu un ordre de grandeur, et nous pouvons supposer que la valeur réelle de K_3 est comprise entre 3 et 9.

Nous avons repris les données numériques des quatre essais, consignées dans le tableau III et dans chaque cas, nous avons calculé la constante de vitesse K de l'équation (7), pour différentes valeurs de K_3 comprises entre 3 et 9.

Soit pour $K_3 = 4$, $K_3 = 5$, $K_3 = 6$, $K_3 = 7$.

Nous avons ainsi obtenu pour chacun des quatre essais, quatre valeurs de la constante K , que nous avons portées sur un graphique en fonction de K_3 . Pour chacun des essais, les points ($K.K_3$) représentatifs sont grossièrement alignés. Les résultats obtenus sont représentés figure 6.

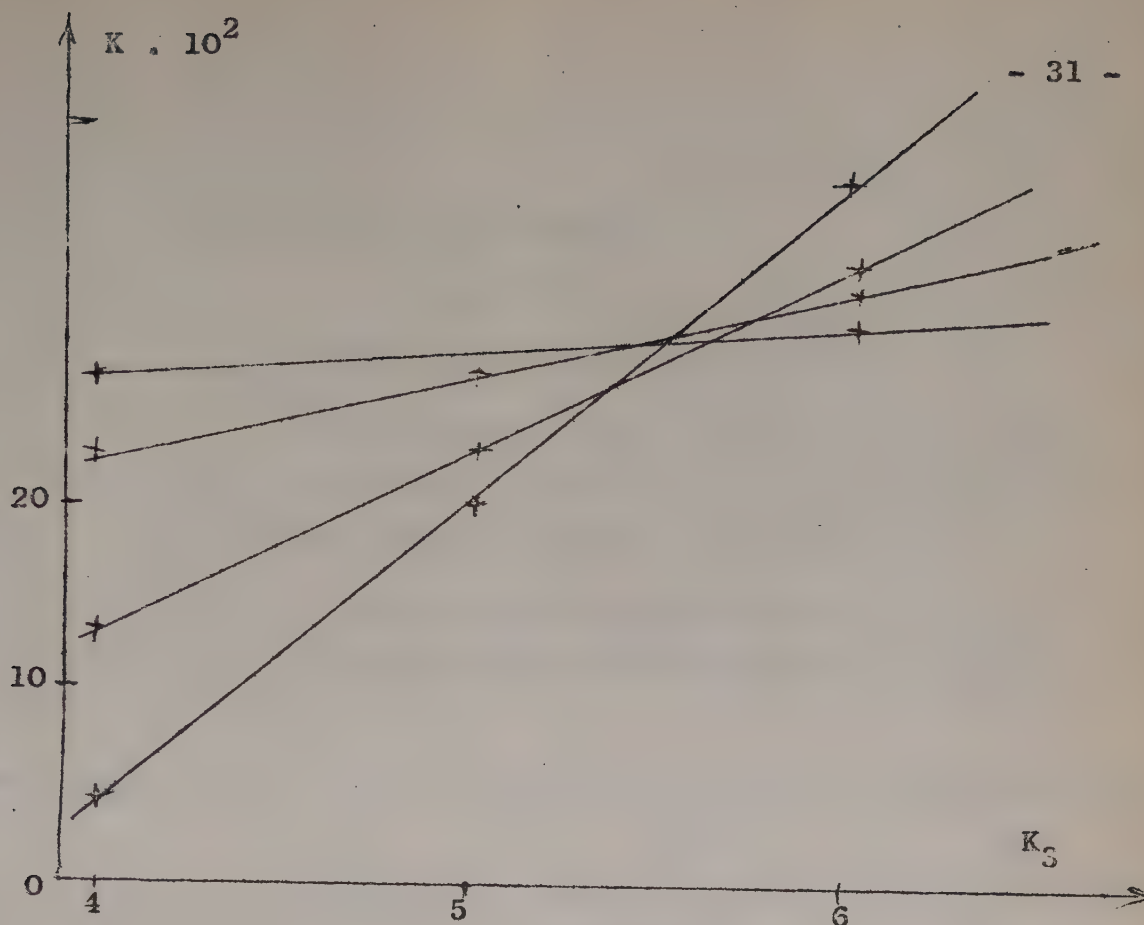


Figure 6

Sur le graphique, nous déterminons les six points d'intersection des quatre droites obtenues ; les abscisses de ces points sont :

$$\begin{aligned}
 K_1 &= 5,36 \\
 K_2 &= 5,37 \\
 K_3 &= 5,48 \\
 K_4 &= 5,52 \\
 K_5 &= 5,58 \\
 K_6 &= 5,72
 \end{aligned}$$

dont la valeur moyenne : $K_m = 5,5$

$$\begin{aligned}
 \Delta K_1 &= 0,14 \\
 \Delta K_2 &= 0,13 \\
 \Delta K_3 &= 0,02 \\
 \Delta K_4 &= 0,02 \\
 \Delta K_5 &= 0,08 \\
 \Delta K_6 &= 0,22
 \end{aligned}$$

Soit pour l'erreur absolue

$$\Delta K_m = 0,1$$

$$\text{d'où } K_3 = 5,5 \pm 0,1 \text{ mole}^{-1}.l$$

Cette valeur, une fois déterminée, nous avons calculé par l'équation (7) les constantes de vitesse pour les quatre essais envisagés.

Les résultats définitifs sont donnés tableau V. Les courbes correspondantes, figure 7.

N°	H	a mole/l	K mole ⁻¹ .l mn ⁻¹ (éq. 5)	K mole ⁻¹ .l mn ⁻¹ (éq. 7)
1	1,66.10 ⁻³ mole/l	0,062	3,13 . 10 ⁻²	3,65 . 10 ⁻²
2		0,083	2,83 . 10 ⁻²	3,72 . 10 ⁻²
3		0,153	2,23 . 10 ⁻²	3,73 . 10 ⁻²
4		0,220	1,57 . 10 ⁻²	3,73 . 10 ⁻²

TABEAU V

Nous pouvons constater que l'écart entre les deux valeurs de K calculées respectivement avec l'équation (5) et (7) est d'autant plus grand que la concentration initiale en éther-cryde est forte.

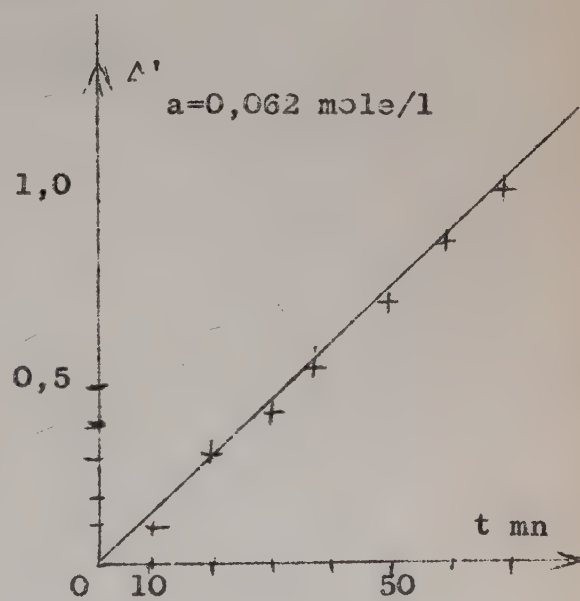
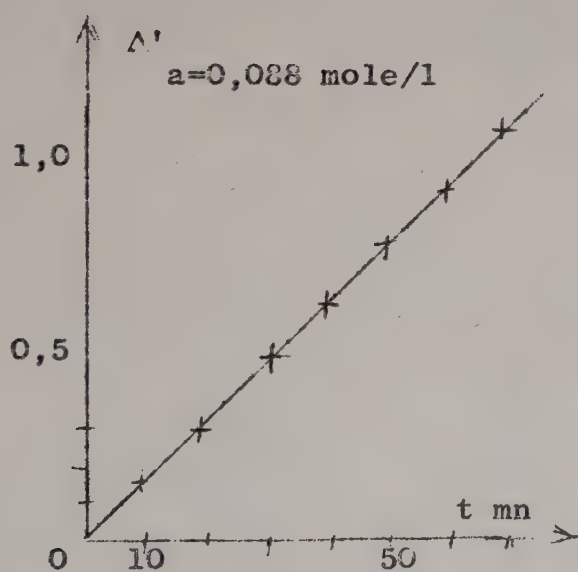
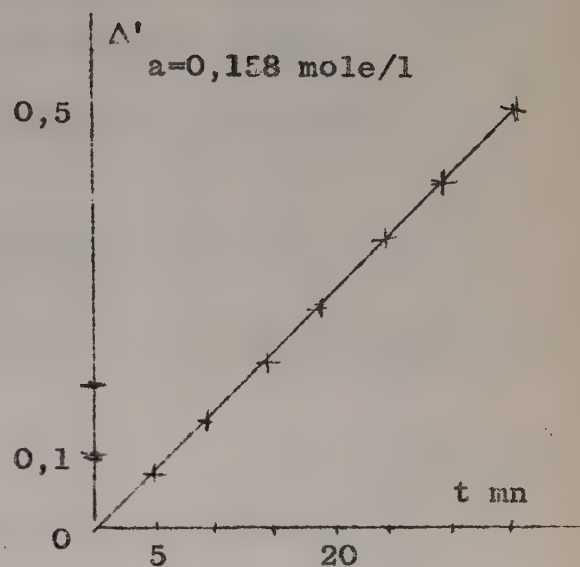
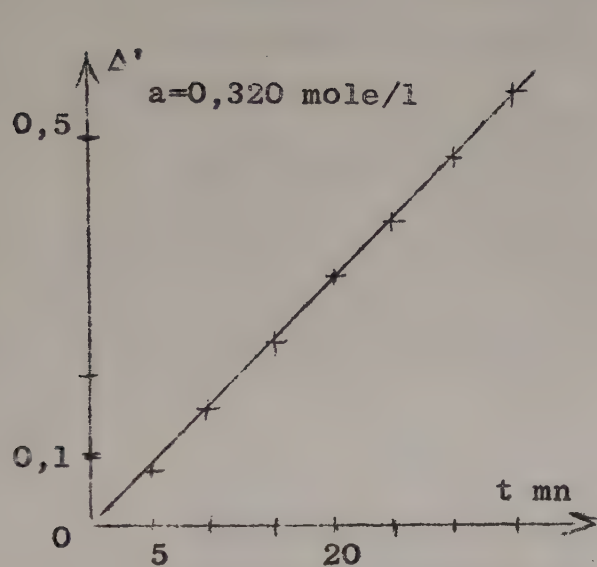


Figure 7

Nous constatons d'autre part :

- Les valeurs de K calculées à partir de l'équation (7) sont pratiquement constantes quelle que soit la concentration en éther-oxyde.

- L'alignement des points obtenus en portant les valeurs de

$$\frac{1}{b-a} \log \frac{100 - p a/b}{100 - p} + 5,5 \log \frac{100}{100 - p a/b}$$

en fonction du temps, est beaucoup plus satisfaisant.

Nous avons ainsi justifié notre hypothèse relative à l'influence de la basicité de l'éther. Il reste encore à étudier la basicité des autres composés présents dans le milieu réactionnel

(l'acétate de benzyle
soit)
(l'acétate de méthyle.

V - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ESTERS ACETIQUES

a) - Influence de l'acétate de benzyle :

Pour étudier l'influence de l'acétate de benzyle considéré en tant que base, nous avons effectué quelques coupures de l'éther méthyl-benzyle en ajoutant initialement dans le milieu réactionnel des quantités croissantes d'acétate de benzyle, tout en gardant les concentrations en catalyseur et en éther-oxyde constantes.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.

L'écart maximum ainsi obtenu est de 5 %, ceci dépasse légèrement la marge d'erreur obtenue dans la détermination de la constante K.

En général, l'erreur relative commise est de l'ordre de 2 à 3 %.

Mais il faut considérer que nous nous sommes placés dans des conditions extrêmes. La concentration en acétate est de 0,190 mole/l. Cette concentration n'est jamais atteinte normalement dans les dosages, car d'une part la concentration initiale en éther-oxyde est toujours inférieure ou égale à 0,160 mole/l et d'autre part, nous interrompons la réaction pour des rendements de coupure de l'ordre de 60 %.

En conclusion, nous pouvons admettre que la basicité de l'acétate de benzyle est suffisamment faible et peut être négligée.

Soit C la concentration de l'acétate en moles/l

t	C = 0	C = 0,093	C = 0,189
minutes	p	p	p
10	16,65	12,90	17,44
20	25,67	22,89	26,93
30	34,75	32,87	37,03
40	42,01	42,86	43,21
50	49,21	50,31	52,33
60	54,66	56,12	57,47
70	61,02	62,77	63,46
80	66,41	66,59	-
90	71,85	72,40	76,68
	$K = 5,8 \cdot 10^{-2}$	$K = 5,8 \cdot 10^{-2}$	$K = 5,5 \cdot 10^{-2}$
	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{l mn}^{-1}$	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{l mn}^{-1}$	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{l mn}^{-1}$

TABEAU VI

b) - Influence de l'acétate de méthyle :

Là encore, nous avons effectué plusieurs essais en mettant initialement des quantités croissantes d'acétate de méthyle.

Nous avons ajouté jusqu'à 5 fois la quantité théorique, et ceci sans aucune variation notable de la constante K. Nous n'avons donc pas tenu compte de la basicité de l'acétate de méthyle.

VI - DISCUSSION :

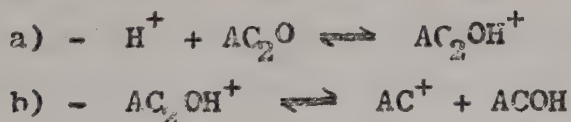
Au cours de cette étude, nous avons montré que l'éther méthyl-benzylique se coupait suivant un mécanisme en trois stades, où nous avons fait intervenir l'ion anhydridium acétique comme réactif de coupure. Cette hypothèse peut paraître à première vue un peu arbitraire.

En effet, des auteurs envisagent souvent l'existence d'un ion acylium $\text{CH}_3\text{-CO}^+$ pouvant jouer le même rôle que l'ion anhydridium acétique.

Ainsi, des mesures de cryométrie effectuées par GILLESPIE (6) ont montré que le facteur i obtenu sur les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique était égal à 4. L'auteur explique ce phénomène par la réaction :

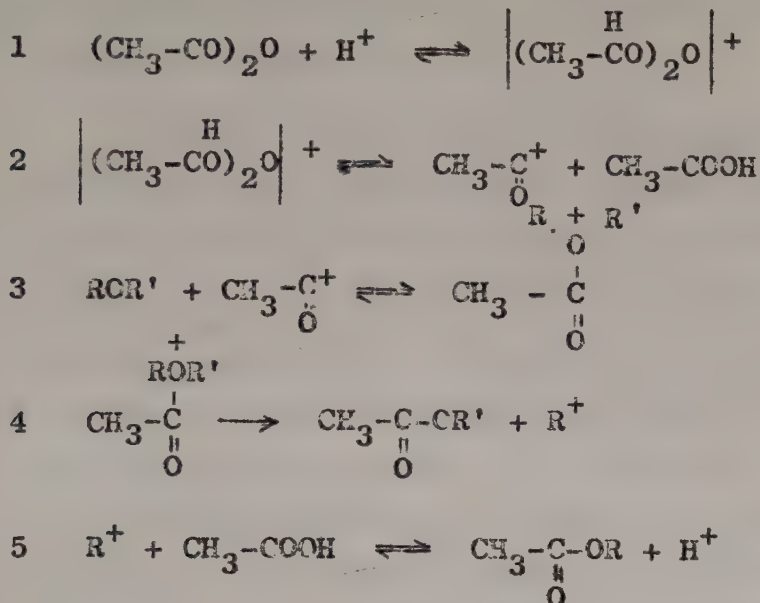


BURTON ET FRAILL (5) dans leur étude déjà citée sur l'acétylation du noyau aromatique ont également supposé la participation de l'ion acylium. Ils ont proposé le mécanisme de formation suivant :



Ils ont supposé que l'acétylation pouvait se faire, soit par l'ion acylium $\text{CH}_3\text{-CO}^+$, soit par l'ion anhydridium acétique $\text{CH}_3\text{-COOAC}^+$.

Dans ces conditions, nous pouvions envisager la participation d'un ion acylium dans le mécanisme de coupure

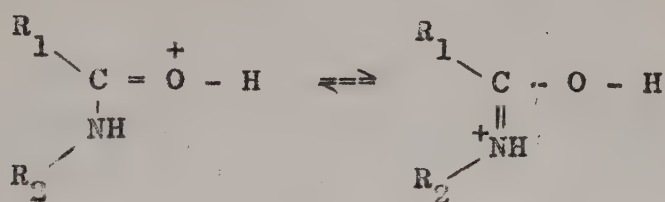


On peut remarquer qu'un tel mécanisme n'apporte aucune modification à l'équation cinétique trouvée (7).

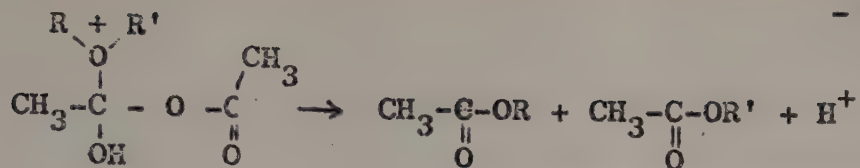
La formation de l'ion acylium est due, d'après BURTON et PRAILL, à la coupure de l'ion anhydridium acétique, cette coupure se produisant par une réaction équilibrée. Or, BURTON et PRAILL opéraient directement dans l'anhydride acétique comme solvant, l'acide acétique ne provenant que de la coupure de l'ion anhydridium acétique. Par contre, dans le cas de la coupure de l'éther méthyl-benzyle, nous opérons en présence d'un très gros excès d'acide acétique par rapport à l'anhydride acétique.

Dans ces conditions, il est logique de penser que l'équilibre b sera complètement déplacé vers la gauche. De ce fait, la présence dans le milieu réactionnel d'ions acylium devient pratiquement impossible.

Nous avons donc écarté l'hypothèse de l'intervention d'un ion acylium, et nous avons considéré, dans ces conditions, que le réactif de coupure est l'ion anhydridium acétique. La structure de cet ion ne nous a pas semblé poser de problème particulier, en effet, de nombreux auteurs admettent que le proton se fixe sur une des deux fonctions carbonyles de l'anhydride acétique. Il est d'autant plus facile d'admettre cette hypothèse, que des auteurs comme J.H. OTTENHEYM (7) ont montré que, dans le cas des amides protonés, le proton se fixait sur la fonction carbonyle et non sur l'azote comme on aurait pu le penser

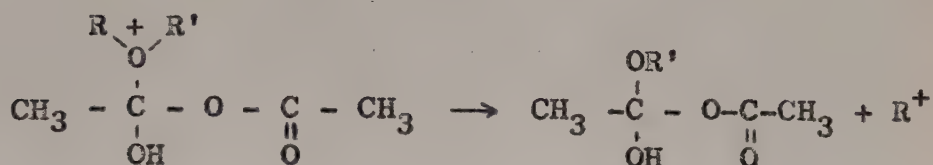


Le troisième stade de notre mécanisme reste encore à préciser. Nous avons écrit la réaction globale ;



La coupure de l'ion oxonium peut se dérouler de différentes façons.

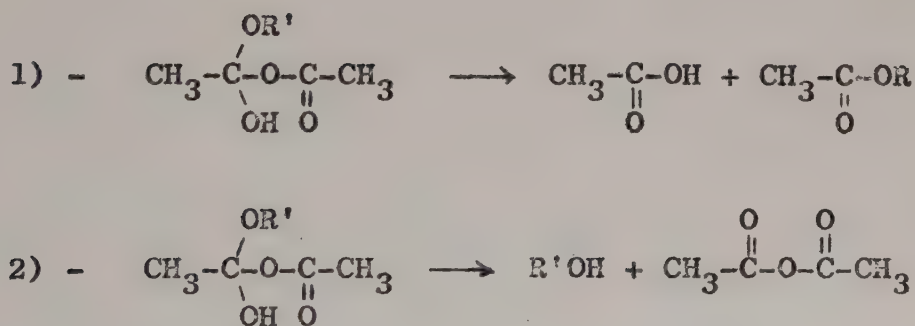
Nous avons supposé que cette coupure donnait tout d'abord un ion carbonium :



qui réagit ensuite sur le solvant



Le dernier fragment de la coupure peut donner :



L'alcool formé dans la réaction 2 serait immédiatement estérifié. Dans ces conditions, la coupure de l'éther méthyl-benzylique devrait pouvoir être comparée aux réactions de solvolysse du type $\text{S}_{\text{N}}1$. Il semble bien qu'il en soit ainsi

des recherches effectuées au laboratoire, portant sur une application des équations de Hammett à la coupure des éther-oxydes, ont montré que cette réaction se rapprochait d'une réaction S_N1 .

Quoiqu'il en soit, il paraît prématuré de conclure, seule une étude plus poussée de ce point particulier pourra nous le permettre.

:	CHAPITRE II	:
---	-------------	---

CATALYSE ACIDE

I - CATALYSE PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

Nous avons vu tout au début de cette étude que de BOISSET de TORSIAC avait montré que la constante de vitesse de la réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique était proportionnelle à la concentration en protons. Or, ces constantes étant calculées à partir de l'équation (5), ceci n'était exact que dans la mesure où tous les essais étaient effectués avec des concentrations initiales en éther-oxyde identiques. Nous avons donc repris cette étude.

D'après l'équation cinétique (7), nous devons retrouver cette proportionnalité de K en fonction de $[H^+]$, quelle que soit la concentration initiale en éther-oxyde.

Nous avons donc effectué une nouvelle série d'essais en employant des concentrations variables en catalyseur et en éther-oxyde.

Les résultats obtenus sont représentés figure (8). Sur le graphique, nous avons porté, en abscisses les concentrations en protons, et en ordonnées les valeurs correspondantes de la

constante de vitesse K calculée à partir de l'équation (7). A droite de chaque point, nous avons indiqué la concentration initiale a en éther-oxyde.

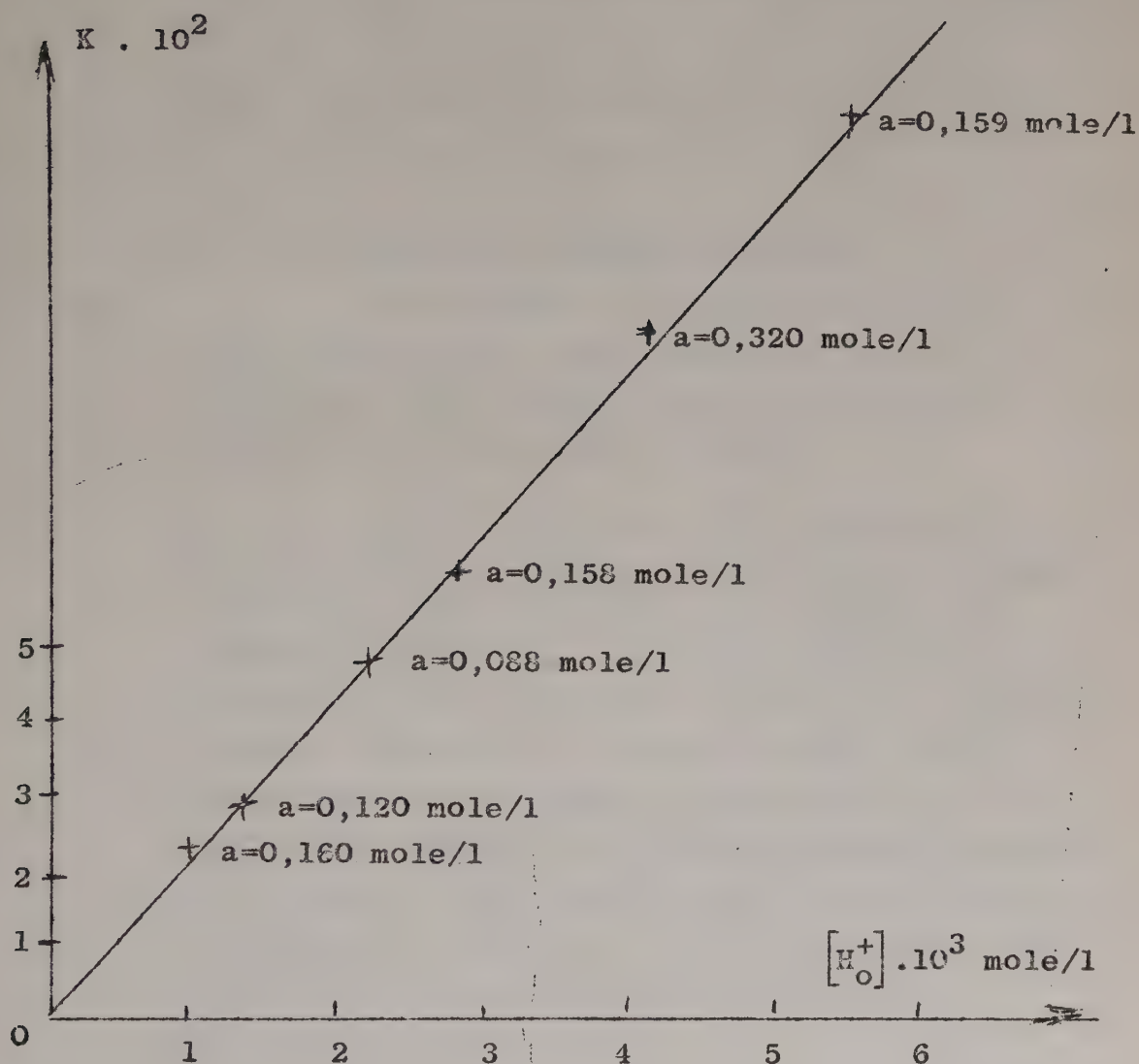


Figure 8.

Nous pouvons constater que les constantes de vitesse sont bien proportionnelles à la concentration en proton

Ceci nous permet de donner une valeur de la constante de vitesse pour une concentration standard en acide perchlorique, soit par exemple $H_0 = 1 \text{ mole/l}$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad k &= 22,2 \pm 0,3 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1} \\ k &= 22,2 \pm 0,3 \text{ mole}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mn}^{-1} \end{aligned}$$

II - CATALYSE PAR DIFFERENTS ACIDES :

La réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique a été effectuée dans les conditions déjà décrites, mais en utilisant différents acides comme catalyseur.

Nous avons employé les acides 2, 4-dinitrobenzènesulfonique, fluoborique, p-toluène sulfonique. Nous avons également étudié les hydracides halogénés. Les acides chlorhydrique et bromhydrique ne conviennent pas pour la réaction étudiée. En effet, ils réagissent bien comme catalyseur, mais de plus, ils prennent part à la réaction en donnant des dérivés chlorés ou bromés. Par contre, l'acide fluorhydrique ne participe pas à la réaction, mais son activité catalytique est trop faible et ne peut être mesurée avec précision.

Signalons que les acides trifluoracétique, picrique et phosphorique n'ont pas d'activité mesurable.

Nous avons également étudié une série particulière d'acides : Les sulfonimides.

Les sulfonimides :

Jusqu'à présent, l'acidité des sulfonimides a été peu étudiée. Dans une communication précédente (8), Les pK de quelques-uns ont été donnés. Nous avons cherché à préparer des corps plus acides en utilisant des substituants convenables.

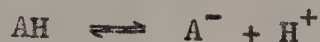
La difficulté de préparation provient du fait que les sulforimides sont obtenus à l'état de sels et qu'il convient de les déplacer en utilisant un acide fort. Pour des sulfonimides pas trop acides (9), il est possible d'utiliser l'acide chlorhydrique concentré. C'est le cas pour le dichloro-p-p' benzènesulfonimide. et pour le tétrachloro m-p-m'-p' benzènesulfonimide. Par contre, pour de dérivé m-m' dinitré, on opère par double décomposition. On prépare le sel de potassium et la faible solubilité du perchlorate de potassium permet l'isolement du sulfonimide.

Le dérivé dinitré est plus acide que l'acide dinitrobenzènesulfonique, le dérivé tétrachloré a une activité plus faible que celle de l'acide toluènesulfonique. Par contre, le dérivé dichloré ne présente pas d'activité catalytique mesurable.

On dispose ainsi d'une nouvelle classe d'acides dissociés qui pourraient être utilisés dans diverses réactions.

A) - Acides protoniques

Soit un acide AH non totalement dissocié dans l'acide acétique



constante d'équilibre K_A

avec
$$K_A = \frac{|A^-| |H^+|}{|AH|}$$

Si nous employons un tel acide comme catalyseur dans une réaction de coupure, nous allons déterminer une certaine constante de vitesse K qui va nous permettre de connaître la concentration en protons. Pour cela, nous nous reportons au graphique tracé figure (8).
Connaissant K, par simple lecture, nous en déduisons H^+ .

Nous connaissons également la quantité d'acide employé. Soit AH_0 cette quantité. Ces différentes valeurs, connues, devraient nous permettre de déterminer K_A .

En fait, ceci est impossible, car l'équation cinétique est inutilisable pour les acides non totalement dissociés dans l'acide acétique.

En effet, nous n'avons plus le droit d'écrire



mais il faut écrire



avec $Z = K_3 EH$

$$A^- = H^+ + Z$$

$$AH = \frac{H(H + Z)}{K_A}$$

d'où nous tirons

$$H = AH_O - \frac{H(H + Z)}{K_A} - Z$$

$$K_A H = K_A AH_O - H^2 - K_2 EH^2 - K_A K_3 EH$$

Soit $H^2 (1 + K_3 E) + K_A H (1 + K_3 E) = K_A AH_O$

$$H^2 + K_A H = \frac{K_A AH_O}{1 + K_3 E}$$

Nous trouvons ainsi une équation différentielle de celle qui avait été calculée pour l'acide perchlorique (6)

$$H = \frac{H_O}{1 + K_3 E}$$

Nous avons été ainsi amenés à ne pas tenir compte dans nos calculs de la variation de la concentration en protons due à la basicité de l'éther-oxyde.

Dans ces conditions, il était nécessaire, pour toutes nos mesures, d'employer la même concentration en éther-oxyde.

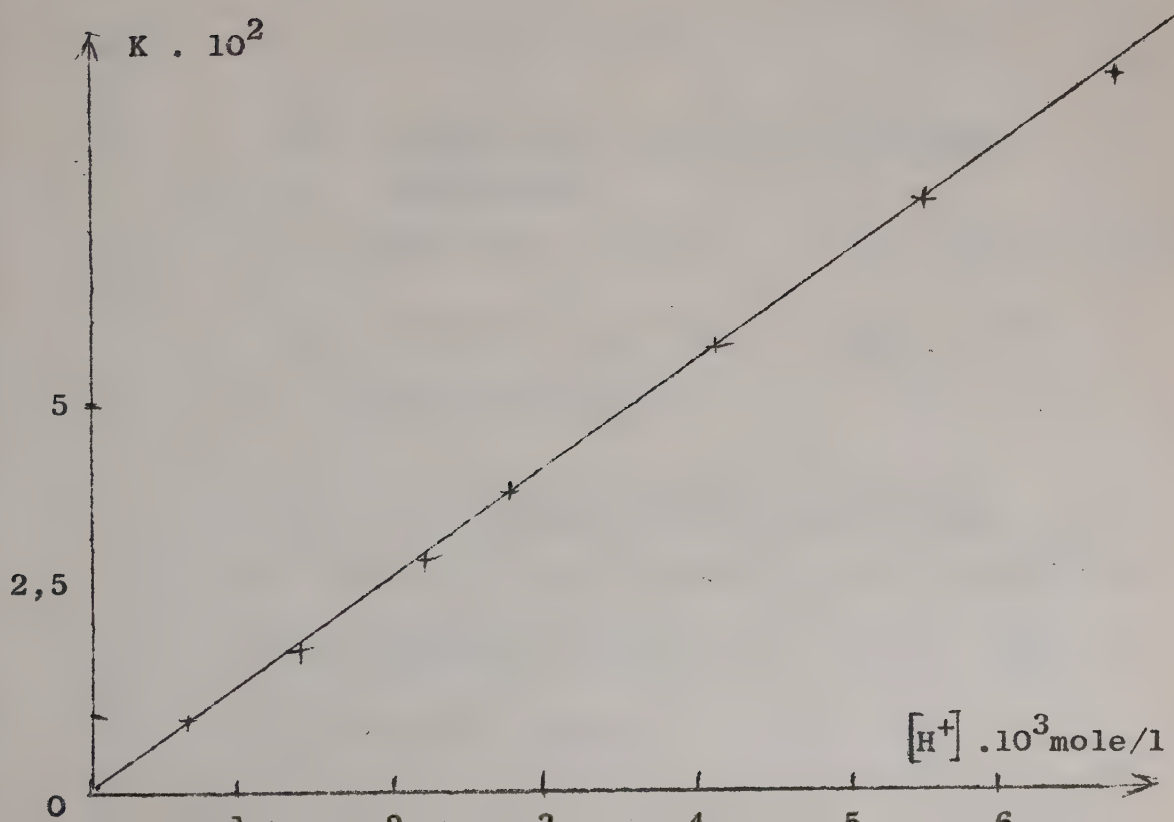
Ne tenant pas compte de la basicité de l'éther-oxyde, nous avons donc employé, pour le calcul des constantes de vitesse, la première équation cinétique (5) que nous avons déterminée

$$kHt = \frac{1}{b-a} \text{Log} \frac{100 - p \ a/b}{100 - p}$$

avec $K = kH$.

Nous avons alors vérifié que les constantes K calculées avec l'équation (1) étaient bien proportionnelles à la concentration en protons. Pour cela, nous avons calculé chaque constante à l'aide de l'équation (1).

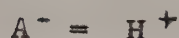
En portant les valeurs de K ainsi calculées en fonction de la concentration en proton, nous avons obtenu une nouvelle droite représentée figure (9)



Ce graphique va nous permettre de déterminer H à partir des valeurs calculées de la constante de vitesse, et ceci pour chaque acide envisagé.

Connaissant AH_O et H , nous pourrons en tirer K_A .

En effet



$$\text{d'où } K_A = \frac{H^2}{AH_O - H}$$

1) - Dinitro (m-m') benzène sulfonimide

$$k = 0,016 \text{ mole}^{-1} \cdot l \text{ mn}^{-1}$$

$$K_A = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot l^{-1}$$

$$AH_O = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$pK_A = 3,34$$

$$H = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

2) - tétrachloro (m-p m'-p') benzène sulfonimide

$$k = 0,0049 \text{ mole}^{-1} \cdot l \text{ mn}^{-1}$$

$$K_A = 6,42 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot l^{-1}$$

$$AH_O = 19,35 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$pK_A = 5,19$$

$$H = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

3) - Acide dinitro benzène sulfonique

$$k = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \cdot l \text{ mn}^{-1}$$

$$K = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot l^{-1}$$

$$AH_O = 8,34 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$pK_A = 3,60$$

$$H = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

4) - Acide fluoborique

Nous avons employé, soit l'acide fluoborique commercial, soit un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de bore en solution acétique. Les valeurs trouvées sont identiques :

$$k = 5,90 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$$

$$H = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l} \quad K_A = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$AH_O = 30,20 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l} \quad pK_A = 3,17$$

5) - Acide paratoluène sulfonique

$$k = 0,0095 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mn}^{-1}$$

$$H = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \quad K = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ moles/l}$$

$$AH_O = 33,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l} \quad pK_A = 4,8$$

(Acides :	pK _A)
(	)
(	)
(fluoborique :	)
(Dinitro (m-m') benzène-	)
(sulfonimide :	)
(Dinitro 2-4-benzène-	)
(sulfonique :	)
(Para toluène-sulfonique :	)
(Tétrachloro-m-m'-p-p'	)
(benzènesulfonimide :	)
(	)

TABLEAU RECAPITULATIF

B - Acide de Lewis :

Nous avons étudié la catalyse de la réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique avec le trifluorure de bore BF_3 en solution acétique, et le chlorure d'aluminium AlCl_3 . Ce dernier ne présente pas d'activité catalytique mesurable.

Par contre, si le trifluorure de bore permet la coupure de l'éther méthyl-benzylique, les résultats obtenus ne sont pas comparables à ceux que l'on obtenait avec des acides protoniques. Nous avons en effet constaté :

- que la constante de vitesse K était pratiquement indépendante de la concentration en éther-oxyde.

- que les points ($\log \frac{100 - p a/b}{100 - p}$, t) n'étaient pas alignés et qu'ils donnaient une courbe incurvée vers le bas.

Il semblerait donc que nous nous trouvions en présence d'un mécanisme plus compliqué que celui admis jusqu'ici.

La catalyse par le trifluorure de bore nécessiterait donc une étude plus complète.

ANNEXE

Ordre de la réaction : méthode de Van't Hoff

Soit une réaction faisant intervenir n réactifs, mis en quantités équimoléculaires. La vitesse de cette réaction est

$$V = - \frac{dc}{dt} = K_n C_n$$

Nous avons

$$\text{Log } V = \text{Log } K_n + n \text{ Log } C$$

Pour deux valeurs V_1 et V_2 de la vitesse on a

$$\text{Log } V_1 = \text{Log } K_n + n \text{ Log } C_1$$

$$\text{Log } V_2 = \text{Log } K_n + n \text{ Log } C_2$$

$$\text{d'où } n = \frac{\text{Log } \frac{V_1}{V_2}}{\text{Log } \frac{C_1}{C_2}}$$

$$n = \frac{\text{Log } V_1 - \text{Log } V_2}{\text{Log } C_1 - \text{Log } C_2}$$

En introduisant le pourcentage de coupure, nous avons

$$\frac{p}{100} = \frac{x}{a}$$

$$\text{et } C_1 = (a - x_1) = a(1 - p_1/100)$$

$$C_2 = (a - x_2) = a(1 - p_2/100)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = - \frac{a}{100} \frac{dp_1}{dt} = - v_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = - \frac{a}{100} \frac{dp_2}{dt} = - v_2$$

d'où

$$n = \frac{\log \frac{dp_1}{dt} - \log \frac{dp_2}{dt}}{\log(100 - p_{m_1}) - \log(100 - p_{m_2})}$$

Nous avons effectué trois essais, en employant chaque fois des quantités équimoléculaires d'éther-oxyde et d'anhydride acétique.

1er essai :

$$a = b = 0,159 \text{ mole/l}$$

$$H = 4,67 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

t minutes	p	Δp	p _m	100-p _m	log Δp	log 100-p _m
10	10,3	10,3	5,7	94,3	-0,987	- 0,027
20	18,3	8,0	14,5	85,5	-1,097	- 0,068
30	25	6,7	22,0	78	-1,174	- 0,108
40	30,8	5,8	28,0	72	-1,237	- 0,143
50	35,5	4,7	33,2	66,8	-1,328	- 0,175
60	39,5	4,0	37,5	62,5	-1,398	- 0,204
70	42,2	3,7	41,5	58,5	-1,432	- 0,233

Sur un graphique, nous avons porté les valeurs de $\log (100 - p_m)$ en abscisses et les valeurs de $\log \Delta p$ en ordonnées. La pente de la droite ainsi obtenue nous donne n

Nous trouvons $n = 2,2$

2ème essai :

$$a = b = 0,377 \text{ mole/l}$$

$$H = 4,67 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

t minutes	p	Δp	p_m	$100 - p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100 - p_m$
5	7,50	7,50	4	96	-1,125	- 0,018
10	14,00	6,50	10,7	89,3	-1,187	- 0,049
15	19,30	5,30	16,5	83,5	-1,276	- 0,078
20	24,30	5	21,7	78,3	-1,301	- 0,106
25	28,50	4,20	26,5	73,5	-1,377	- 0,134
30	32,5	4,00	30,5	69,5	-1,398	- 0,153
35	35,5	3,00	34	66	-1,523	- 0,180

$$n = 2,17$$

3ème essai :

$$a = b = 0,262 \text{ mole/l}$$

$$H = 4,67 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

t minutes	p	Δp	p_m	$100-p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100-p_m$
5	7,50	7,50	4,25	95,75	-1,112	- 0,019
10	13,00	5,50	10,50	89,50	-1,260	- 0,048
15	18	5,00	15,60	84,40	-1,301	- 0,074
20	22,50	4,50	20,25	79,75	-1,347	- 0,098
25	26,40	3,90	24,25	75,75	-1,409	- 0,121
30	30,00	3,60	28,10	71,90	-1,444	- 0,143
35	33	3,00	31,50	68,50	-1,513	- 0,164

ce qui donne $n = 2,0$

Les trois courbes correspondantes sont représentées figure (10)

Remarque :

Nous avons également essayé de déterminer l'ordre de la réaction par la méthode de WILKINSON (9), en portant sur un graphique t/p en fonction de t . On étudie la réaction avec $a = b$, jusqu'à des valeurs du rendement p inférieurs à 20 %; dans ces conditions, la pente de la droite doit être égale à la moitié de la valeur de l'ordre, $N/2$. Les résultats obtenus sont ici incohérents.

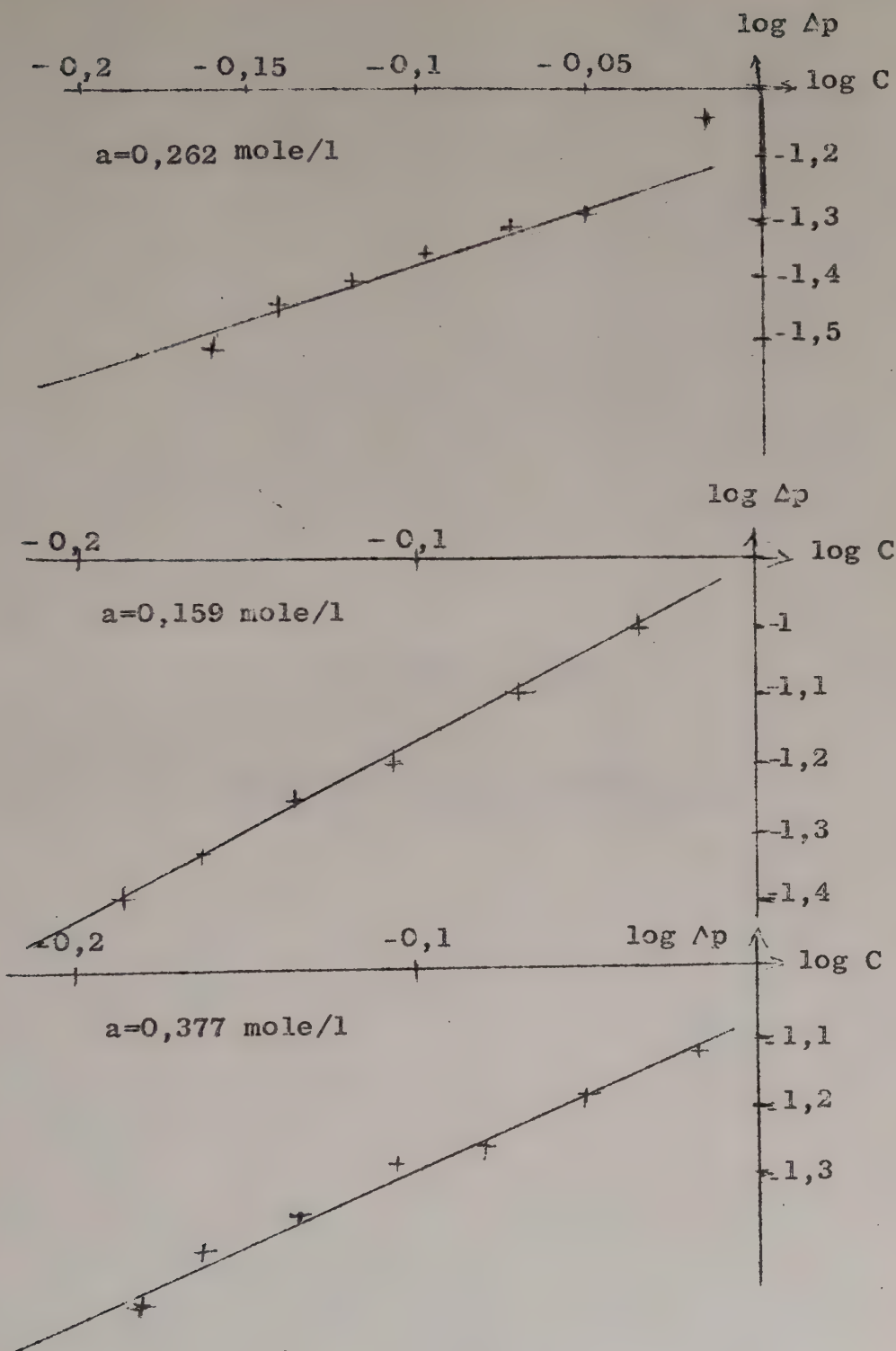


Figure 10

DEUXIEME PARTIE

ETHER ETHYLIQUE DU BENZYLALCOHOL

I - DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION -
METHODE DE VAN'T HOFF

Pour les trois essais effectués, nous avons déterminé l'ordre de la réaction par la méthode précédemment décrite. Les conditions dans lesquelles nous opérons sont les mêmes que pour l'éther méthyl-benzylique.

1er essai

$$a = b = 0,040 \text{ mole/l}$$

$$H = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

t minutes	p	Δp	p_m	$100-p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100-p_m$
2	14,50					
4	32,00	17,50	22,5	77,5	-0,757	- 0,110
6	45,00	13,00	39,0	61,0	-0,886	- 0,214
8	55,90	10,90	50,5	49,5	-0,9626	- 0,305
10	64,48	8,58	59,5	40,5	-1,066	- 0,332
12	71,10	6,62	67,5	32,5	-1,1791	- 0,488
14	76,24	5,14	73	27	-1,289	- 0,569

Sur un graphique, nous avons porté $\log \Delta p$ en fonction de $\log (100 - p_m)$. Nous obtenons une droite dont la pente est égale à n.

Nous trouvons $n = 1,10$

2ème essai

$$a = b = 0,1.59 \text{ mole/l}$$

$$H = 0,585.10^{-3} \text{ mole/l}$$

t minutes	p	Δp	p_m	$100-p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100-p_m$
2	5,00					
4	15,50	10,5	10,5	89,5	-0,979	-0,048
6	25,00	9,50	20,5	79,5	-1,022	-0,0996
8	32,50	7,50	29,0	71,0	-1,125	-0,149
10	39,25	6,75	36,0	64,0	-1,171	-0,194
12	45,25	6,00	42,5	57,5	-1,222	-0,240
14	50,50	5,25	52,0	52,0	-1,279	-0,284

La droite obtenue nous donne

$$n = 1,18$$

3ème essai

$$a = b = 0,214 \text{ mole/l}$$

$$H = 1,17 . 10^{-3} \text{ mole/l}$$

t minutes	p	Δp	p_m	$100-p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100-p_m$
2	7,24					
4	18,19	10,95	13	87	-0,961	-0,0605
6	28,00	9,80	24	76	-1,009	-0,119
8	36,51	8,52	33	67	-1,069	-0,1739
10	44,44	7,93	40,5	59	-1,101	-0,2255
12	50,50	6,06	47,5	52,5	-1,217	-0,2798
14	55,57	5,07	53,5	46,5	-1,295	-0,3326

Nous trouvons $n = 0,90$

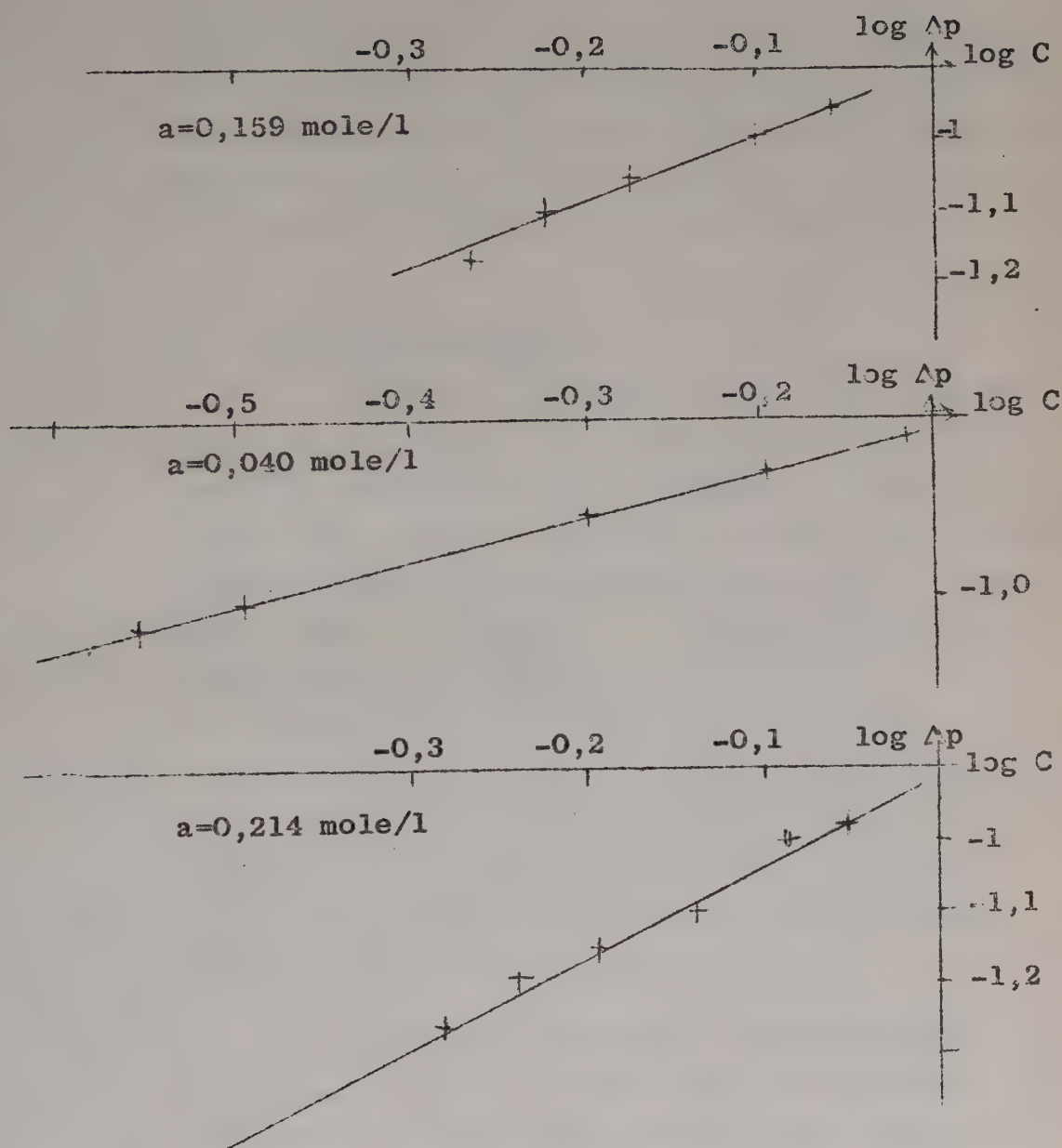


Figure 11

Les courbes correspondantes sont représentées figure (11). D'après les résultats précédents, nous pouvons admettre que la réaction de coupure de l'éther éthylique du benzhydrole obéit principalement à une loi d'ordre 1 (Rappelons que nous avons trouvé un ordre 2 pour la réaction de coupure de l'éther méthyl-benzylique).

II - MECANISME PROPOSE

Comme nous l'avions fait pour l'éther méthyl-benzylique, nous avons aussi étudié la réaction de coupure sans anhydride acétique. Nous avons effectué différents essais avec diverses concentrations en catalyseur. Dans tous les cas, nous avons pu constater, à la chromatographie en phase gazeuse, la disparition de l'éther-oxyde et l'apparition d'acétate de benzhydrile.

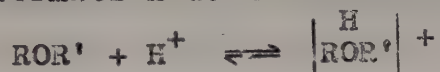
Ainsi, contrairement à ce qui se passait pour l'éther méthyl-benzylique, la coupure de l'éther éthylique du benzhydrole a lieu sans anhydride acétique. Nous sommes donc en présence de deux types différents de réactions.

Dans ces conditions, nous proposons le mécanisme en quatre stades déjà envisagé pour la coupure de l'éther méthyl-benzylique, mais pour ce dernier éther-oxyde, nous l'avons rejeté, car justement il ne pouvait expliquer l'absence de coupure sans anhydride acétique.

Rappelons ce mécanisme :

1er stade :

Formation de l'ion oxonium



Constante d'équilibre K_1

2ème stade :

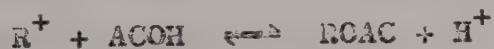
Coupure de l'ion oxonium



Constantes de vitesse k_2 et k_2' (k_{-2})

3ème stade :

Acétylation du carborium par le solvant.



Constantes de vitesse k_3 et k_3' (k_{-3})

4ème stade :

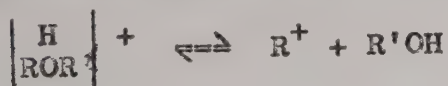
Acétylation de l'alcool par l'anhydride acétique



La coupure ayant lieu sans anhydride acétique, nous pouvons admettre d'après le mécanisme proposé :

1) - que l'ion oxonium $\left| \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{ROR}' \end{array} \right|^+$ se coupe.

2) - que le carbonium réagit plus rapidement sur le solvant que sur l'alcool $\text{R}'\text{OH}$, ce qui permet le déplacement de l'équilibre



Mise en évidence de l'alcool R'OH

Nous avons déjà vérifié expérimentalement que les alcools méthylique et éthylique, en solution dans l'acide acétique, s'estérifiait très lentement en présence des quantités de catalyseur utilisées pour une réaction de coupure.

Dans ces conditions, c'est-à-dire en l'absence d'anhydride acétique et pour de faibles concentrations de catalyseur (de l'ordre de 2.10^{-3} mole/l), l'alcool dû à la coupure de l'ion oxonium doit s'accumuler, au cours de la réaction, dans le milieu réactionnel.

Nous avons vérifié expérimentalement cette hypothèse. Pour des raisons pratiques, nous avons utilisé l'éther de l'alcool butylique secondaire et du benzhydrole. En effet, l'alcool butylique secondaire est beaucoup moins soluble dans l'eau que les alcools éthylique et méthylique, son isolement est donc beaucoup plus facile à partir de solutions aqueuses.

Nous avons effectué une coupure de l'éther de l'alcool butylique secondaire et du benzhydrole, et nous avons isolé par la chromatographie en phase gazeuse le composé que nous supposions être l'alcool butylique secondaire.

Nous avons comparé les spectres infrarouge de l'alcool butylique secondaire et du composé obtenu à la suite de la coupure de l'éther-oxyde.

Nous retrouvons, dans le spectre du produit isolé, les raies caractéristiques de l'alcool butylique secondaire ; nous retrouvons également la raie de la fonction acétate. Le produit isolé est donc de l'alcool butylique secondaire souillé d'un peu d'acétate.

Coupure en présence d'anhydride acétique

Quand nous effectuons une coupure de l'éther éthylique du benzhydrole en présence d'anhydride acétique, nous pouvons nous demander s'il n'y a pas, là encore, accumulation momentanée d'alcool. Ceci voudrait dire que la vitesse de coupure de l'ion oxonium est plus grande que la vitesse d'estérification de l'alcool éthylique par l'anhydride acétique. Dans de telles conditions, la vitesse mesurée serait la vitesse d'estérification et non la vitesse de coupure.

Nous avons donc effectué, dans les mêmes conditions de concentration, d'une part une réaction de coupure de l'éther éthylique du benzhydrole, d'autre part une réaction d'estérification de l'alcool éthylique. Sur un même graphique, nous avons porté respectivement les rendements de coupure et les rendements d'estérification en fonction du temps (figure (12)).

Nous pouvons constater que la vitesse d'estérification de l'alcool éthylique est beaucoup plus grande que la vitesse de coupure de l'éther-oxyde.

Réaction d'estérification	p #	70 %
Réaction de coupure	p #	2 %

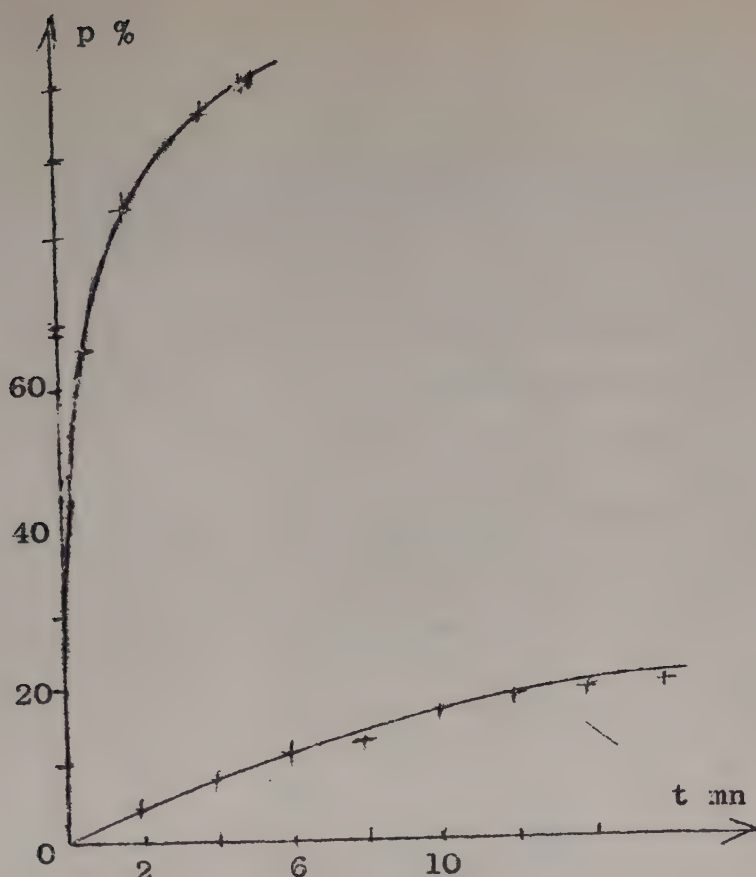


Figure 12

Dans ces conditions, nous pouvons admettre que la réaction qui impose sa vitesse n'est pas la réaction d'estérification, mais bien la réaction de coupure de l'oxonium.

Les faits expérimentaux semblent donc bien vérifier le mécanisme proposé. Nous pouvons donc établir l'équation cinétique correspondante.

Comme dans le cas de l'éther méthylbenzylique, nous avons fait deux hypothèses de départ différentes.

lère hypothèse :

Nous pouvons admettre que le premier stade de notre mécanisme est un pré-équilibre, ce qui revient à dire que la formation de l'oxonium

est beaucoup plus rapide que sa coupure qui imposera de ce fait sa vitesse à l'ensemble de la réaction.

Soit X la concentration en oxonium

H la concentration en protons

E la concentration en éther-oxyde

B la concentration en anhydride acétique.

Nous avons

$$K_1 = \frac{X}{EH}$$

soit

$$X = K_1 EH \quad (3)$$

La réaction d'estérification étant considérée comme pratiquement immédiate, nous pouvons admettre que la disparition d'une molécule d'oxonium correspond à l'apparition d'une molécule d'alcool, c'est-à-dire, à la disparition d'une molécule d'anhydride acétique.

$$-\frac{dX}{dt} = \frac{dA}{dt}$$

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt}$$

Nous avons

$$\frac{dX}{dt} = -k_2 X$$

d'où

$$\frac{dB}{dt} = -k_2 K_1 EH$$

Posons d'une part, comme nous l'avons déjà fait auparavant,

- a concentration initiale en éther-oxyde
- b concentration initiale en anhydride acétique
- x nombre de molécules d'ester acétique formées

d'autre part

$$k = K_1 k_2 \quad K = kH$$

Nous obtenons

$$\frac{d(b - x)}{dt} = - kH (a - x)$$

Soit

$$\frac{dx}{dt} = kH (a - x)$$

2ème hypothèse

Nous pourrions également supposer que le premier stade est une réaction équilibrée, mais non plus un pré-équilibre



constantes de vitesse k_1 et k'_1 (k_{-1})

L'ion oxonium peut être considéré comme un intermédiaire existant en faible quantité dans le milieu réactionnel. Nous pouvons donc appliquer à sa concentration X la loi des états stationnaires

$$\frac{dx}{dt} = k_1 EH - k'_1 X - k_2 X = 0$$

d'où nous tirons

$$k'_1 X + k_2 X = k_1 EH$$

Soit

$$X = \frac{k_1 EH}{k_1' + k_2}$$

Nous avons d'autre part la vitesse d'apparition de l'alcool

$$\frac{dA}{dt} = k_2 X$$

Nous avons déjà écrit que cette vitesse était égale à la vitesse de disparition de l'anhydride acétique. D'où

$$\frac{dB}{dt} = - k_2 X$$

$$\frac{dB}{dt} = - \frac{k_1 k_2 H}{k_1' + k_2} E$$

en posant

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2}$$

Nous obtenons

$$\frac{dx}{dt} = kH (a - x)$$

Ainsi, dans les deux cas, nous obtenons une équation cinétique identique, caractéristique d'une réaction du premier ordre.

En intégrant cette équation différentielle, nous obtenons

$$\frac{dx}{a - x} = kH dt$$

$$kHt = \log \frac{a}{a - x}$$

En introduisant le rendement de coupure
 $p = 100 \frac{x}{a}$ l'équation devient :

$$kHt = 2,3 \log \frac{100}{100 - p} \quad (9)$$

Pour vérifier expérimentalement cette équation cinétique, nous avons effectué trois séries d'essais dans les conditions suivantes :

- a) - concentration en anhydride acétique variable
concentration en éther-oxyde constante.
- b) - concentration en éther-oxyde variable
concentration en anhydride constante
- c) - concentrations en anhydride et en éther-oxyde équimoléculaires

Pour chacun de ces essais, nous avons calculé la constante de vitesse K. La concentration en catalyseur est identique dans tous les cas.

- a) - Concentration en anhydride acétique variable :

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (7).

Les courbes sont représentées figure (13).

D'après ces résultats, la constante de vitesse K semble varier en fonction de la concentration en anhydride acétique.

La constante augmente avec la concentration en anhydride.

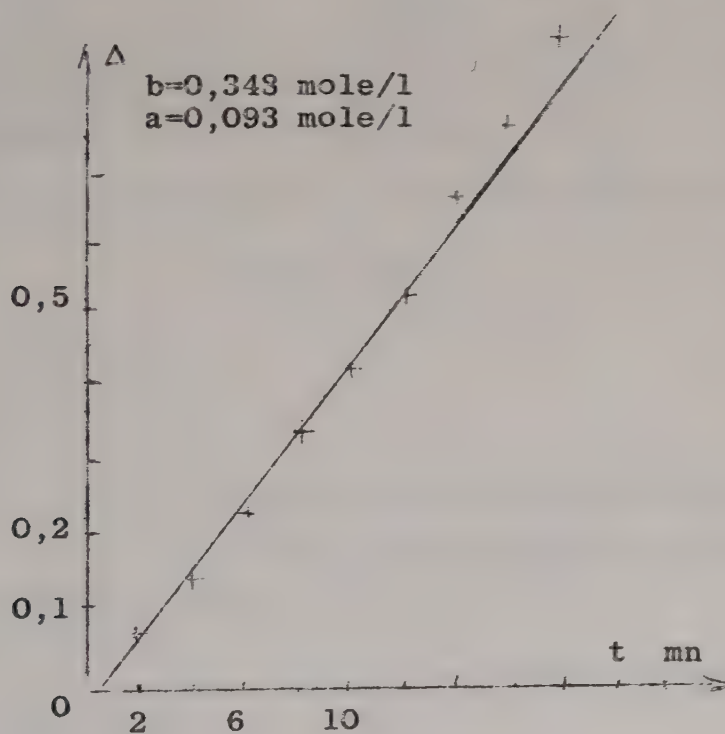
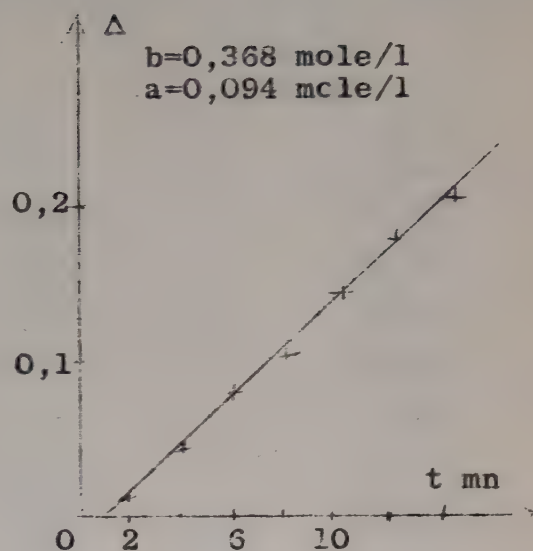
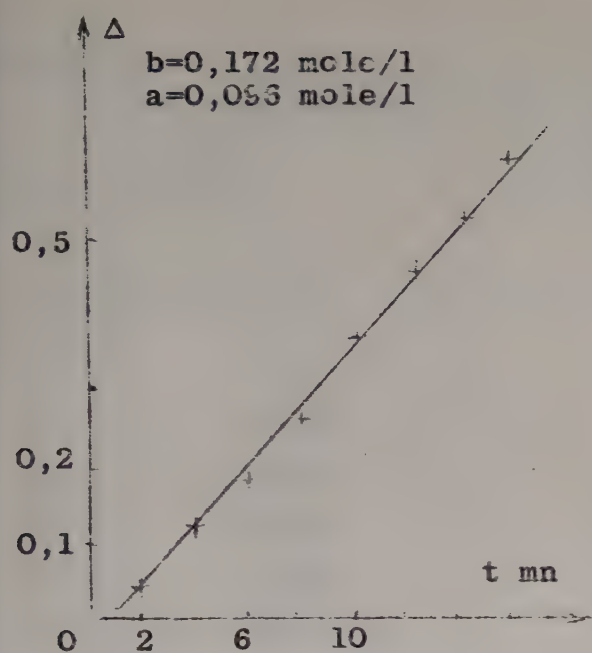


Figure 13

	H=1,30.10 ⁻³ mole/l	H=1,30.10 ⁻³ mole/l	H=0,68.10 ⁻³ mole/l
t	a=0,093	a=0,036	a=0,094
(minutes:	b=0,172	b=0,348	b=0,368
	p	p	p
2	11,05	15,99	2,91
4	24,63	27,70	10,97
6	34,95	41,75	16,93
8	46,74	52,85	21,50
10	57,90	61,71	23,25
12	65,37	69,66	33,44
14	70,42	77,70	38,32
16	75,16	82,38	
18	82,31	86,36	
K _{mn} ⁻¹	0,091	0,103	0,105

TABLEAU VII

b) - Concentration en éther-oxyde variable :

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (8).

Les courbes sont représentées figure (14).

La constante K varie avec la concentration en éther-oxyde. Plus la concentration a est petite, plus la constante est grande.

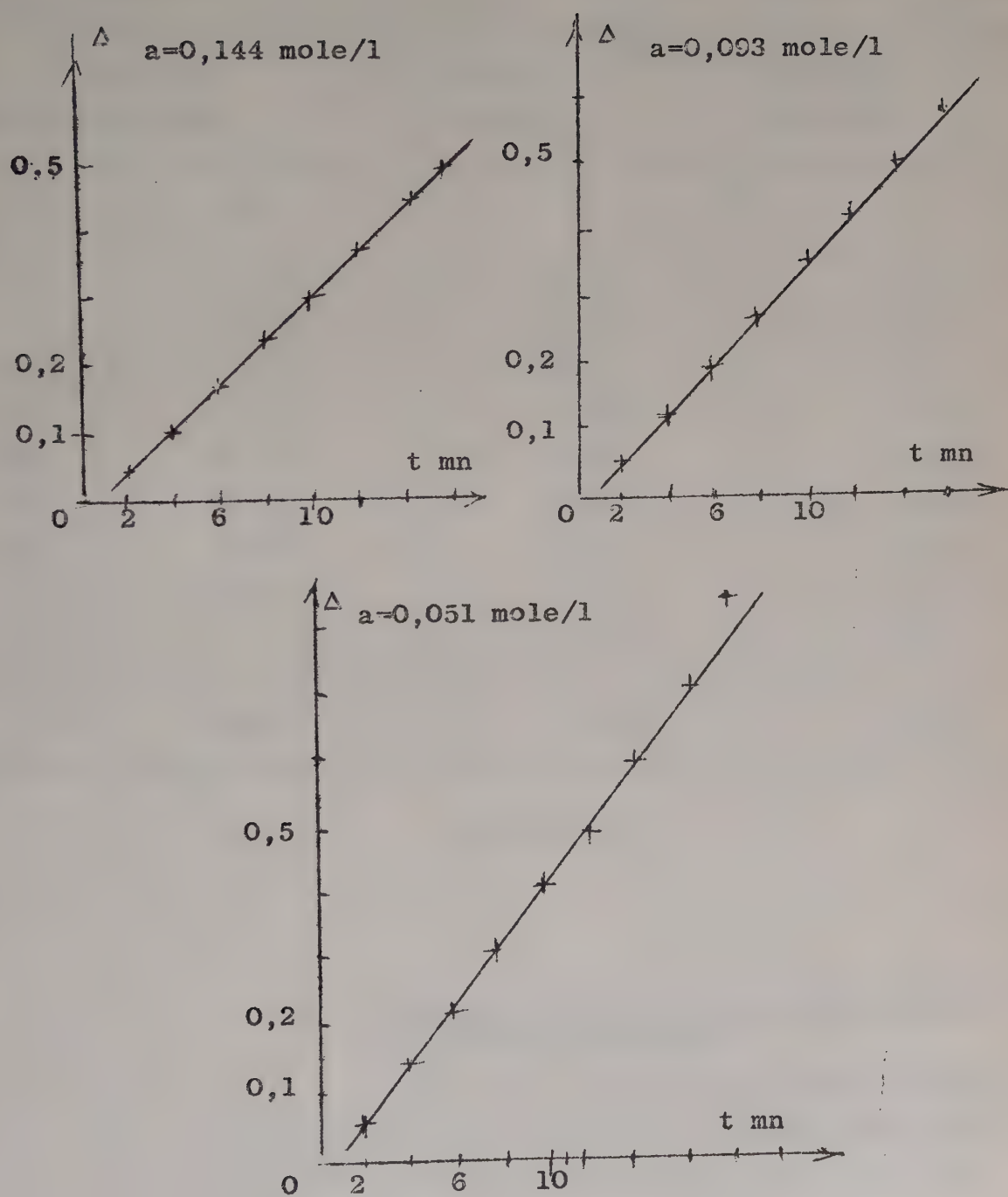


Figure 14

t minutes	H=1,30.10 ⁻³ mole/l		H=1,30.10 ⁻³ mole/l		H=1,30.10 ⁻³ mole/l	
	a=0,144	-	a=0,093	-	a=0,051	-
	b=0,183	-	b=0,201	-	b=0,206	-
	p		p		p	
2	8,73		10,41		11,84	
4	20,31		24,50		27,87	
6	31,89		35,44		41,03	
8	42,52		46,69		51,72	
10	50,21		56,36		62,22	
12	57,50		62,88		67,57	
14	63,70		68,88		75,38	
16	68,53		74,13		80,73	
18	-		79,08		86,07	
K _{mn} ⁻¹	0,076		0,088		0,108	

TABLEAU VIII

c) - Concentrations égales en éther-oxyde et en anhydride acétique

Nous avons effectué une série d'essais en faisant varier à la fois les concentrations en anhydride acétique et en éther-oxyde, tout en gardant $a = b$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (9). Les courbes sont représentées figure (15).

t minutes	a = b 0,077 mole/l p	a = b 0,117 mole/l p	t minutes	a = b 0,159 mole/l p	a = b 0,214 mole/l p
5	14,73	20,17	2	2,46	7,24
10	34,57	38,75	4	7,38	18,19
15	46,48	54,23	6	11,93	27,99
20	60,82	65,02	8	16,42	36,51
25	70,42	72,64	10	21,53	44,44
30	75,29	78,16	12	25,77	50,30
35		82,59	14	29,71	55,57
K -1 mn	0,055	0,055		0,060	0,067

TABLEAU IX

(H = $1,30 \cdot 10^{-3}$ mole/l)

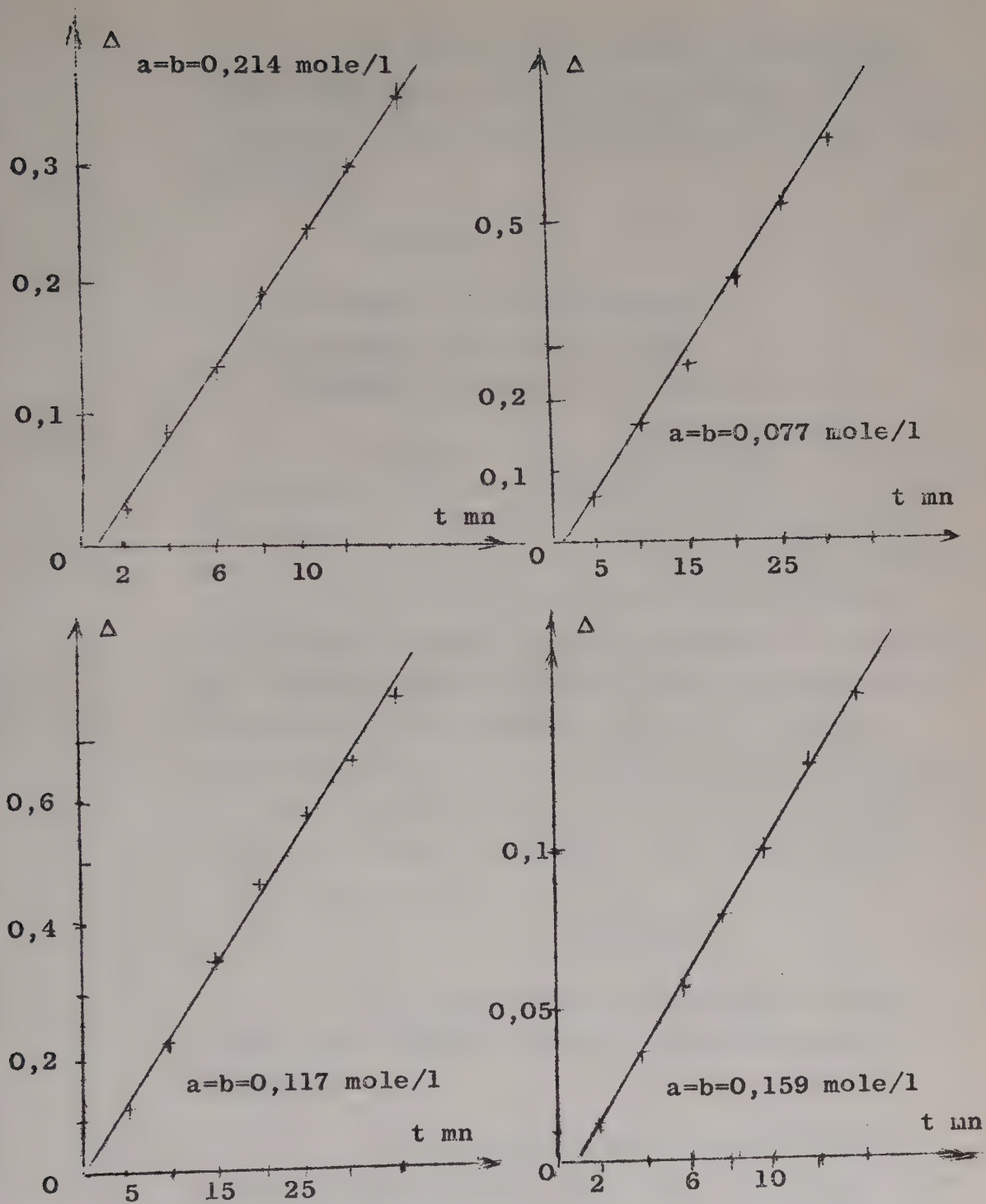


Figure 15

Là encore, la constante de vitesse semble augmenter avec a et b, bien que, les variations soient moins nettes que dans les cas précédents

En résumé :

K augmente quand b augmente

K augmente quand a diminue

K augmente avec a et b (pour $a = b$)

L'équation (9) spécifique d'une réaction du premier ordre ne correspond, donc, à la réaction de coupure de l'éther éthylique du benzhydrolé que d'une façon approchée. Nous pouvons expliquer la variation de K en fonction de a. En effet, nous avons négligé, dans les calculs, la basicité de l'éther-oxyde et supposé que la concentration en proton H était égale à celle de l'acide perchlorique H_O . Il ne semble pas que nous ayons le droit de faire cette approximation puisque nous avons établi, pour l'éther méthyl benzylique, que

$$H = \frac{H_O}{1 + K_3 E}$$

La variation de K en fonction de b semble par contre dépendre d'un tout autre phénomène.

D'après ce que nous avons vu pour l'éther méthyl-benzylique, nous savons que l'ion anhydridium acétique est un réactif beaucoup plus électrophile que le proton ; il pourrait donc intervenir dans la coupure de l'éther éthylique du benzhydrolé.

Nous aurions donc superposition d'un mécanisme du premier ordre, et d'un mécanisme du deuxième ordre. L'ordre de la réaction de coupure étant très proche de 1, nous pouvons admettre la prédominance du mécanisme d'ordre 1.

Si nous envisageons la superposition des deux mécanismes, nous pouvons écrire

$$\frac{dx}{dt} = kH (a - x) + k'H(a - x) (b - x)$$

Soit :

$$\frac{dx}{dt} = H (a - x) \left[k + k' (b - x) \right]$$

H n'est pas égal à H_0 concentration initiale en protons. En effet, nous avons

$$H_0 = H + X + Z$$

X : concentration en oxonium

Z : concentration en ion anhydridium acétique

Rappelons que pour l'éther méthylbenzylique nous avons négligé Z devant H et X.

On peut donc écrire

$$H_0 = H + X \quad \text{avec } X = K_1 EH \quad (8)$$

Soit

$$H = \frac{H_0}{1 + K_1 E}$$

K_1 étant la constante de basicité de l'éther éthylique du benzhydrole.

d'où

$$\frac{dx}{dt} = \frac{[k + k' (b - x)] (a - x) H_0}{1 + K_1 (a - x)}$$

$$\frac{dx}{dt} = kH_0 (a - x) \frac{1 + k'/k (b - x)}{1 + K_1 (a - x)} \quad (10)$$

d'où

$$\frac{dx [1 + K_1 (a - x)]}{[1 + k'/k (b - x)] (a - x)} = kH_0 dt$$

Posons d'une part $k'' = k'/k$ (exprimé en mole⁻¹.l)
d'autre part $kH_0 = K$

$$\frac{dx}{(a - x) [1 + k''(b - x)]} + \frac{K_1 dx}{1 + k''(b - x)} = K dt$$

En intégrant cette équation différentielle, nous obtenons

$$Kt + cte = \frac{1}{1 + k''(b - a)} \log \frac{1 + k''(b - x)}{(a - x)} - \frac{K_1}{k''} \log 1 + k''(b - x)$$

$$cte = \frac{1}{1 + k''(b - a)} \log \frac{1 + k''b}{a} - \frac{K_1}{k''} \log (1 + k''b)$$

d'où

$$Kt = \frac{1}{1 + k''(b - a)} \log \frac{a}{a - x} \cdot \frac{1 + k''(b - x)}{1 + k''b} - \frac{K_1}{k''} \log \frac{1 + k''(b - x)}{1 + k''b}$$

$$Kt = \frac{1}{1 + k''(b - a)} \operatorname{Log} \frac{a}{a - x} + \left[\frac{K_1}{k''} - \frac{1}{1 + k''(b - a)} \right] \operatorname{Log} \frac{1 + k''b}{1 + k''(b - x)}$$

En introduisant le rendement de coupure $p = 100 \frac{x}{a}$ l'équation devient

$$Kt = \frac{1}{1 + k''(b - a)} \operatorname{Log} \frac{100}{100 - p} + \left[\frac{K_1}{k''} - \frac{1}{1 + k''(b - a)} \right] \operatorname{Log} \frac{\frac{100}{b} + 100 k''}{\frac{100}{b} + k''(100 - p \frac{a}{b})} \quad (1)$$

Nous pouvons constater que cette équation est homogène ; en effet, le terme

$$\frac{1}{1 + k''(b - a)}$$

est sans dimension ainsi que le rapport $\frac{K_1}{k''}$ (K_1 est exprimé en $\text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$, de même que k''). La constante K sera donc exprimée en mn^{-1} .

Cette équation comporte deux inconnues : la constante de basicité K et le rapport k'/k . On pourrait évidemment résoudre cette équation par approximations successives, mais cette méthode demanderait de nombreux calculs. Nous avons donc cherché à déterminer les valeurs approchées de K_1 et k'' .

Détermination de K

Reprenons l'équation (10)

$$\frac{dx}{dt} = kH_o \frac{1 + L'' (b - x)}{1 + K_1 (a - x)} (a - x)$$

La vitesse initiale V_o est donnée par l'expression

$$V_o = kH_o \frac{1 + k''b}{1 + K_1 a} \cdot a$$

ainsi que la vitesse initiale spécifique

$$\frac{V_o}{a} = kH_o \frac{1 + k''b}{1 + K_1 a}$$

Soit deux essais, effectués avec des concentrations initiales identiques en anhydride acétique mais différentes en éther-oxyde.

Nous avons

$$\frac{V_{o1}}{a_1} = kH_o \frac{1 + k''b}{1 + K_1 a_1}$$

$$\frac{V_{o2}}{a_2} = kH_o \frac{1 + k''b}{1 + K_1 a_2}$$

Posons

$$\frac{V_{o1}}{a_1} = v_{i1} \quad (\text{vitesse initiale spécifique})$$

$$\frac{V_{o2}}{a_2} = v_{i2}$$

En effectuant le rapport de ces deux valeurs nous obtenons

$$\frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{1 + K_1 a_1}{1 + K_1 a_2} \cdot \frac{1 + K_1 a_2}{1 + K_1 a_1}$$

Soit :

$$\frac{V_{i1}}{V_{i2}} = \frac{1 + K_1 a_2}{1 + K_1 a_1}$$

$$V_{i1} (1 + K_1 a_1) = V_{i2} (1 + K_1 a_2)$$

$$K_1 (V_{i1} a_1 - V_{i2} a_2) = V_{i2} - V_{i1}$$

d'où nous tirons la valeur de K_1

$$K_1 = \frac{V_{i1} - V_{i2}}{V_{i1} a_1 - V_{i2} a_2}$$

Pour déterminer les vitesses initiales, nous traçons pour chaque essai envisagé, la courbe du rendement de coupure en fonction du temps.

La pente à l'origine nous donne V_0

$$\text{Nous avons en effet } x = \frac{a}{100} p$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{a}{100} \left(\frac{dp}{dt}\right)_0$$

que nous pouvons écrire en première approximation

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{a}{100} \left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_0$$

La vitesse initiale spécifique est donc égale à

$$v_i = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^{-2}$$

Pour les trois essais envisagés, nous avons trouvé pour K_1 les trois valeurs $15,8,4 \text{ mole}^{-1}.l$

Détermination de k''

En reprenant le calcul précédent, nous avons

$$v_{i_1} = kH_o \frac{1 + k''b_1}{1 + K_1a}$$

$$v_{i_2} = kH_o \frac{1 + k''b_2}{1 + K_1a}$$

pour deux essais effectués avec des concentrations initiales identiques en éther-oxyde, mais différentes en anhydride acétique. Nous avons :

$$\frac{v_{i_1}}{v_{i_2}} = \frac{1 + k''b_1}{1 + k''b_2}$$

Soit

$$k'' = \frac{v_{i_1} - v_{i_2}}{v_{i_1}b_2 - v_{i_2}b_1}$$

Pour les trois essais envisagés, nous avons trouvé

$$k'' \approx 0,5 \text{ mole}^{-1}.l$$

Nous avons donc employé cette valeur pour nos calculs

En conservant $k'' = 0,5 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$, nous avons fait varier le rapport

$$\frac{K_1}{K''}$$

Pour chaque valeur envisagée, nous avons calculé les constantes K pour différents essais. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour

$$\frac{K_1}{K''} \text{ voisin de } 10.$$

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau (10).

(a mole/l)	:	(b mole/l)	:	(K équation (9) mn ⁻¹)	:	(K équation (11) mn ⁻¹)
(0,144)	:	(0,183)	:	(0,076)	:	(0,106)
(0,214)	:	(0,214)	:	(0,067)	:	(0,111)
(0,093)	:	(0,172)	:	(0,091)	:	(0,110)
(0,096)	:	(0,348)	:	(0,103)	:	(0,113)
(0,051)	:	(0,207)	:	(0,103)	:	(0,109)

TABLEAU X

Les courbes sont représentées figure (16).

Nous constatons que les constantes de vitesse K calculées avec l'équation (11) sont pratiquement indépendantes des concentrations en anhydride acétique et en éther-oxyde.

Or, nous avons calculé ces constantes en employant des valeurs de K_1 et k'' très approchées. Chercher une précision plus grande pour K_1 et k'' serait donc illusoire.

Si nous prenons $k'' = 0,5 \text{ mole}^{-1}.1$ nous obtenons $K_1 = 5 \text{ moles}^{-1}.1$. Rappelons que cette valeur de la constante de basicité de l'éther éthylique du benzhydre est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour l'éther méthyl-benzylique.

Dans nos calculs nous avons posé

$$K = kH_0$$

donc K doit être proportionnel à la concentration initiale en catalyseur

Variation de la constante K en fonction de H^+

Nous avons effectué quelques essais en faisant varier la concentration en catalyseur. Les constantes de vitesse K ont été calculées avec l'équation (11)

Les résultats obtenus sont représentés figure (17). En abscisses, nous avons porté les différentes concentrations en catalyseur et en ordonnées les valeurs de K correspondantes.



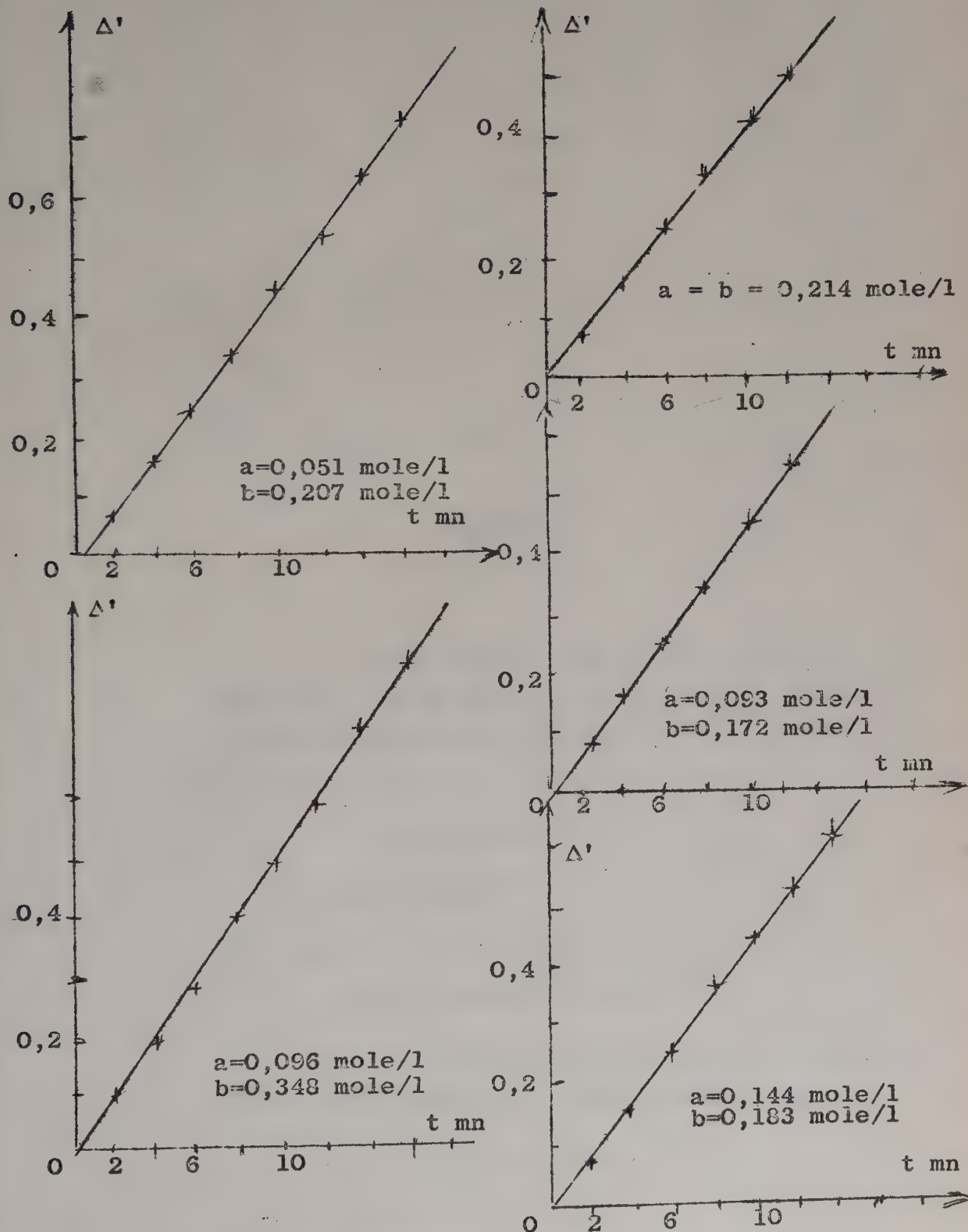


Figure 16

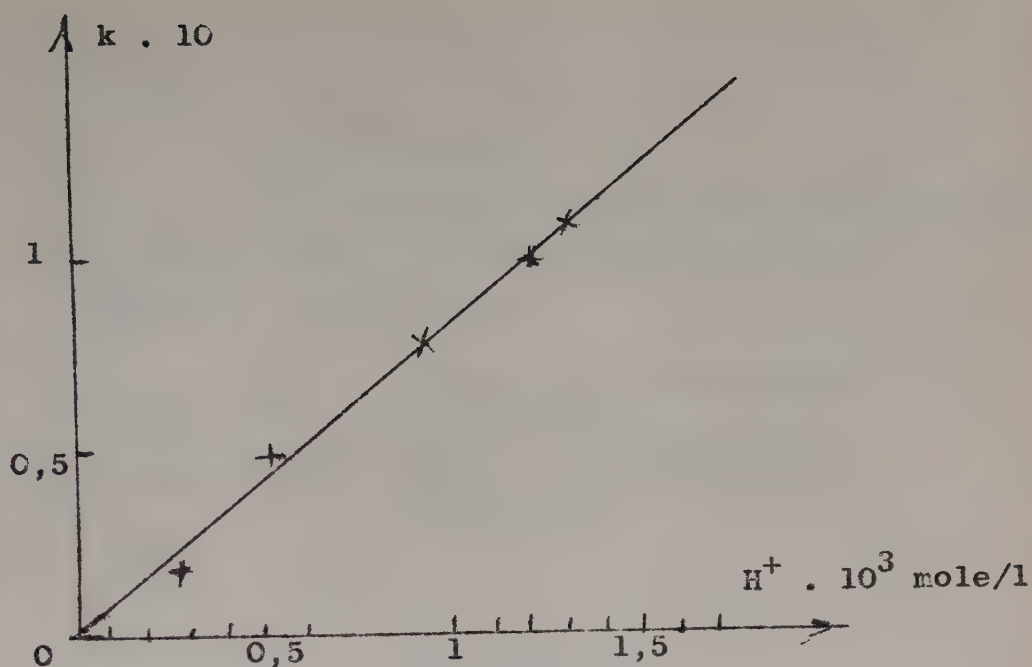


Figure 17

Nous pouvons, du fait de la proportionnalité de K à H , donner une valeur de K pour une valeur standard en acide perchlorique, soit pour $H = 1 \text{ mole/l}$.

Nous obtenons

$$K = 83 \text{ mn}^{-1}$$

soit pour k ($K = kH_0$)

$$k = 83 \text{ moles}^{-1} \cdot 1 \text{ mn}^{-1}$$

Nous pouvons, à partir de k , donner une valeur approchée de la constante k'

$$\frac{k'}{K} \approx 0,5 \text{ mole}^{-1} \cdot 1$$

d'où

$$k' \neq 40 \text{ moles}^{-2} \text{ l}^2 \text{ mn}^{-1}$$

Les vitesses initiales pour les réactions du premier ordre et du deuxième ordre nous donnent : (pour $a = b$)

$$\begin{array}{ll} V_1 = k.a & \text{vitesse initiale pour le premier ordre} \\ V_2 = k'a^2 & \text{vitesse initiale pour le second ordre} \end{array}$$

d'où

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k}{k'a}$$

$$V_2 = V_1 \frac{k'a}{k}$$

soit

$$V_2 \neq 0,5 V_1.a$$

Si nous prenons une valeur moyenne de a de l'ordre de 0,2 mole/l,

Nous avons

$$V_2 \neq \frac{V_1}{10}$$

La vitesse initiale de la réaction du premier ordre est donc environ 10 fois plus grande que la vitesse initiale du second ordre. Cette différence entre les deux vitesses est suffisante pour expliquer la prédominance de la réaction du premier ordre.

Nous avons donné comme valeur approchée de la constante k' (pour la réaction du second ordre) :

$$k' \approx 40 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mn}^{-1}$$

Nous pouvons constater que cette constante de vitesse est du même ordre de grandeur que la constante k déterminée pour l'éther méthylbenzylique.

Nous avons trouvé en effet :

$$k = 22 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mn}^{-1}$$

Or, dans une réaction de solvolysé de type $\text{S}_{\text{N}}1$, quand on passe d'un composé benzylique à un composé benzhydrilique, la constante de vitesse augmente considérablement.

Ainsi, pour la solvolysé, à 25° dans le méthanol, des chlorures de benzyle et de benzhydrile, ALTSCHER et BALTZLY (10) donnent une constante

$$k = 50 \cdot 10^{-3} \text{ pour le chlorure de benzhydrile}$$

et une constante $k' = 38 \cdot 10^{-7}$ pour le chlorure de benzyle. La constante de vitesse est donc 10.000 fois plus grande pour les dérivés benzhydriliques que pour les dérivés benzyliques.

Ce point pose donc un problème délicat que nous ne pouvons pas résoudre avec les données exposées jusqu'ici. D'autres recherches pourront peut-être l'élucider.

TROISIEME PARTIE

ETHER ETHYLIQUE DU TRIPHENYLCARBENOL.

I - ORDRE DE LA REACTION

Par la méthode de VAN'T HOFF, nous avons essayé de déterminer l'ordre de la réaction de coupure de l'éther éthylique du triphényl-carbinol.

Pour tous les essais effectués, nous avons trouvé un ordre compris entre 6 et 8.

Exemple :

t minutes	p	Δp	p_m	$100-p_m$	$\log \Delta p$	$\log 100-p_m$
2	5,8	5,8	3,1	96,9	- 1,2366	- 0,0137
4	10,0	4,2	8,0	92,0	- 1,3768	- 0,0362
6	13,1	3,1	11,6	88,4	- 1,5066	- 0,0536
8	15,6	2,5	14,4	85,6	- 1,6021	- 0,0675
10	17,5	1,9	16,3	83,7	- 1,7213	- 0,0773
12	19,2	1,7	18,4	81,6	- 1,7696	- 0,0883
14	20,4	1,2	19,8	80,2	- 1,9208	- 0,0958

Nous trouvons $n = 7,5$

La courbe représentative est donnée figure (18).

Une autre détermination nous a donné

$n = 6,7$

II - MECANISME DE REACTION

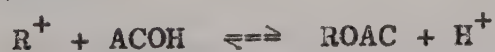
Nous avons effectué quelques coupures de l'éther éthylique du triphénylcarbinol. et nous avons tracé les courbes de rendement en fonction du temps, dont un exemple est représenté figure (19). Ces courbes sont très différentes de celles obtenues pour les éthers du benzhydrole.

Nous constatons en effet :

- 1) - que la vitesse initiale est très grande.
- 2) - qu'à partir de valeurs du rendement de l'ordre de 30 %, la vitesse diminue très rapidement.

Les propriétés connues des dérivés du triphénylcarbinol et les faits constatés, nous ont amené à étudier si et comment le mécanisme proposé pour les éthers du benzhydrole pouvait s'appliquer ici.

Rappelons les quatre réactions du mécanisme en question :



A priori, on peut admettre qu'il n'y a pas de différences essentielles pour les premières et dernières réactions entre l'éther du benzhydrole et celui du triphénylcarbinol. .

Par contre, la deuxième réaction doit être beaucoup plus rapide dans le cas des éthers du triphénylcarbinol, et la troisième réaction doit aboutir à un équilibre caractérisé par un plus grand nombre de carbonium libres que dans le cas des éthers du benzhydrole.

On sait, en effet, que la présence, dans une solution, de carbonium triphénylméthyles donne une coloration jaune. Or, nous avons pu constater que les solutions de coupure étaient fortement colorées en jaune.

Nous avons donc admis l'établissement immédiat d'un état d'équilibre, dès l'instant où nous mettons l'éther-oxyde dans les solutions acétiques contenant l'acide perchlorique. Les trois premières réactions correspondent, dans ces conditions, à trois pré-équilibres de constantes K_1 K_2 K_3 .

Le mécanisme serait donc le même que pour les éthers du benzhydrole, mais la cinétique est différente, comme nous allons le vérifier.

Posons :

R concentration en carbonium
X concentration en oxonium
S concentration en acétate
A concentration en alcool

nous avons

$$K_1 = \frac{R.A}{X.H} \quad \text{avec} \quad A = \frac{K_2 K_1 EH}{R}$$

$$K_3 = \frac{S.H}{R} \quad \text{avec} \quad R = \frac{S.H}{K_3}$$

Nous tirons

$$A = K_1 K_2 K_3 \frac{E}{S}$$

expression dans laquelle R n'intervient pas.

D'après l'hypothèse faite, nous ne pouvons plus considérer la vitesse d'estérification de l'alcool comme grande devant la vitesse de coupure.

La vitesse effectivement mesurée est égale à

$$\frac{dB}{dt} = - k_4 A.B$$

En remplaçant A par sa valeur, nous obtenons

$$\frac{dB}{dt} = - k_4 K_1 K_2 K_3 \frac{E}{S} \cdot B$$

En posant d'une part

$$S = x$$

$$E = a - x$$

$$B = b - x$$

d'autre part

$$k_4 K_1 K_2 K_3 = K$$

nous obtenons

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)(b - x)}{x}$$

soit

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)(b - x)}{x}$$

En intégrant cette équation différentielle

$$\frac{x dx}{(a - x)(b - x)} = K dt$$

$$Kt + cte = \frac{1}{b - a} \left[b \text{ Log } (b - x) - a \text{ Log } (a - x) \right]$$

$$cte = \frac{1}{b - a} (b \text{ Log } b - a \text{ Log } a)$$

soit

$$Kt = \frac{1}{b - a} \left[b \text{ Log } \frac{b - x}{b} - a \text{ Log } \frac{a - x}{a} \right]$$

En introduisant le rendement de coupure
 $p = 100 \frac{x}{a}$ l'équation devient

$$Kt = \frac{1}{b - a} \left[b \text{ Log } \frac{100 - p a/b}{100} - a \text{ Log } \frac{100 - p}{100} \right]$$

Un exemple de courbe est donné figure (20)

Pour vérifier l'équation cinétique
 trouvée, nous avons effectué les calculs à partir
 de différentes équations cinétiques :

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)(b - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)}{x}$$

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(b - x)}{x}$$

Toutes ces équations nous ont donné des résultats incohérents. Il semble donc que seule l'équation cinétique

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)(b - x)}{x}$$

corresponde aux phénomènes étudiés.

Contrairement à ce que nous avons trouvé dans les cas précédents, la concentration en catalyseur n'intervient pas directement dans l'expression de la constante de vitesse K.

En fait, nous avons posé au cours de nos calculs

$$K = k_4 K_1 K_2 K_3$$

k_4 est la constante de vitesse de la réaction d'estérification de l'alcool éthylique par l'anhydride acétique.

Or, une étude en cours, au laboratoire, sur cette dernière réaction, a montré que la constante k_4 était (dans certaines conditions) proportionnelle à la concentration en protons. On pouvait donc penser que la constante K était, elle aussi proportionnelle à la concentration en protons.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une série d'essais en faisant varier la concentration en catalyseur. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (II).

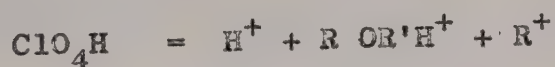
Sur un graphique, nous avons porté en abscisses les concentrations en protons et en ordonnées les constantes K correspondantes, figure (21).

Nous constatons que la constante de vitesse n'est pas proportionnelle à la concentration en catalyseur.

Ce point ne semble pas pouvoir être expliqué aisément. Il peut provenir de certaines approximations que nous avons faites en établissant l'équation cinétique.

Dans nos calculs, en effet, nous avons négligé deux facteurs qui peuvent influencer sur la concentration en protons

- la basicité de l'éther-oxyde
- la présence de carbonium libres dans la solution. On a en effet



D'autre part, nous ignorons le mécanisme exact de la catalyse acide dans la réaction d'estérification de l'alcool éthylique par l'anhydride acétique.

Dans ces conditions, il nous paraît hasardeux de tenter d'expliquer la non proportionnalité de la constante de vitesse K à la concentration en acide perchlorique.

t mn	a=0,026 mole/l H:0,52.10 ⁻³ -		a=0,026 mole/l H=0,73.10 ⁻³ -		a=0,026 mole/l H=1,04.10 ⁻³ -		a=0,026 mole/l H=1,30.10 ⁻³ -		a=0,026 mole/l H=1,53.10 ⁻³ -	
	p %		p %		p %		p %		p %	
1	17,37		19,64		23,61		20,59		28,84	
3	13,24		27,13		27,47		28,04		39,28	
5	21,57		30,99		33,71		36,21		47,45	
10	31,67		42,11		43,13		50,97		64,70	
15	35,87		50,23		49,72		55,35		70,26	
20	38,59		53,92		54,60		60,73		77,87	
30	43,01		62,09		65,33		63,56		85,02	
40	51,08		68,67		69,69		75,48		91,60	
50	53,63		-		74,23		80,36		-	
K -1 mn	1,15 . 10 ⁻³		1,90 . 10 ⁻³		2,50 . 10 ⁻³		3,60 . 10 ⁻³		7,69 . 10 ⁻³	

TABLEAU XI

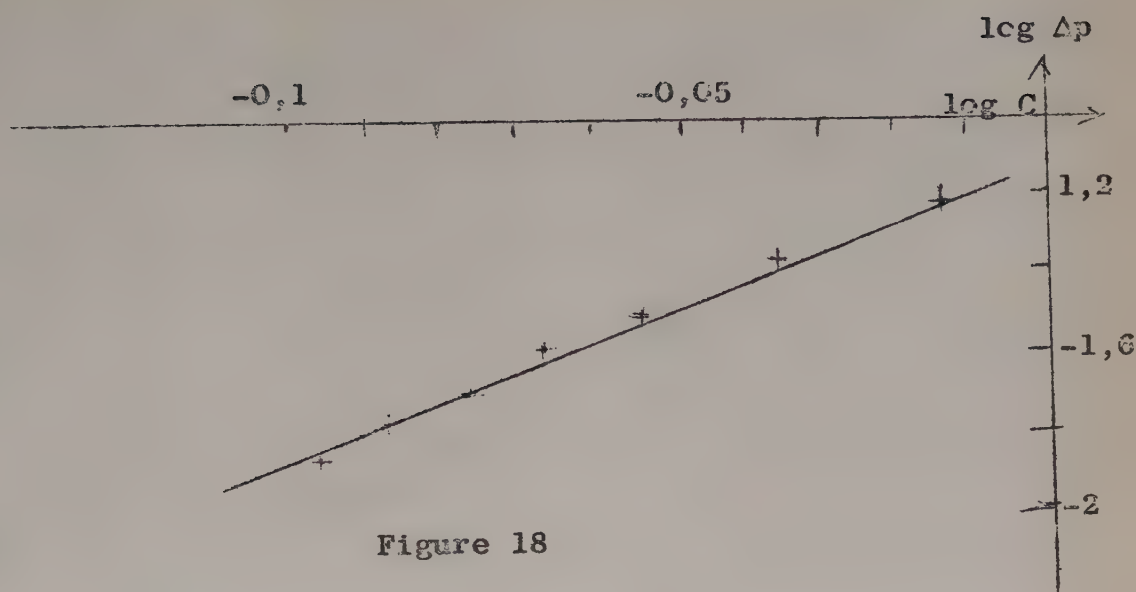


Figure 18

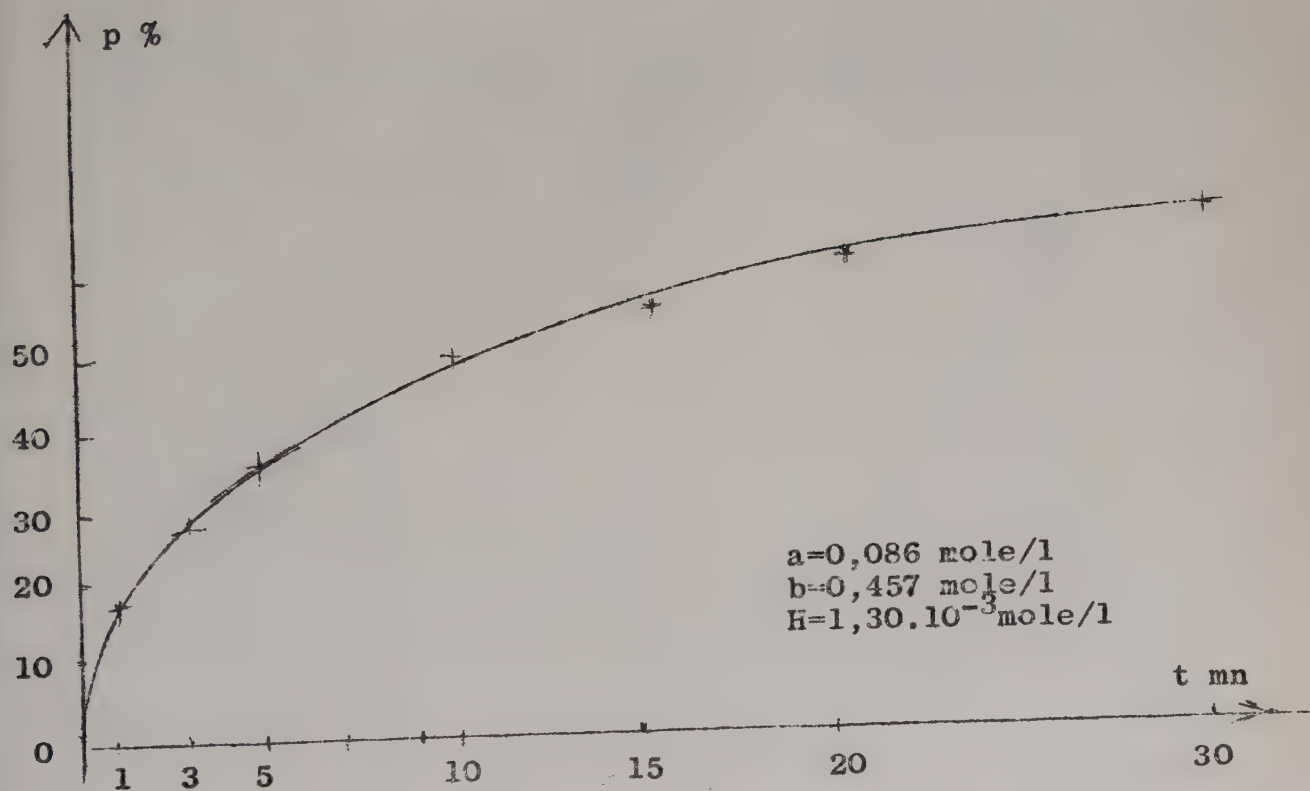


Figure 19

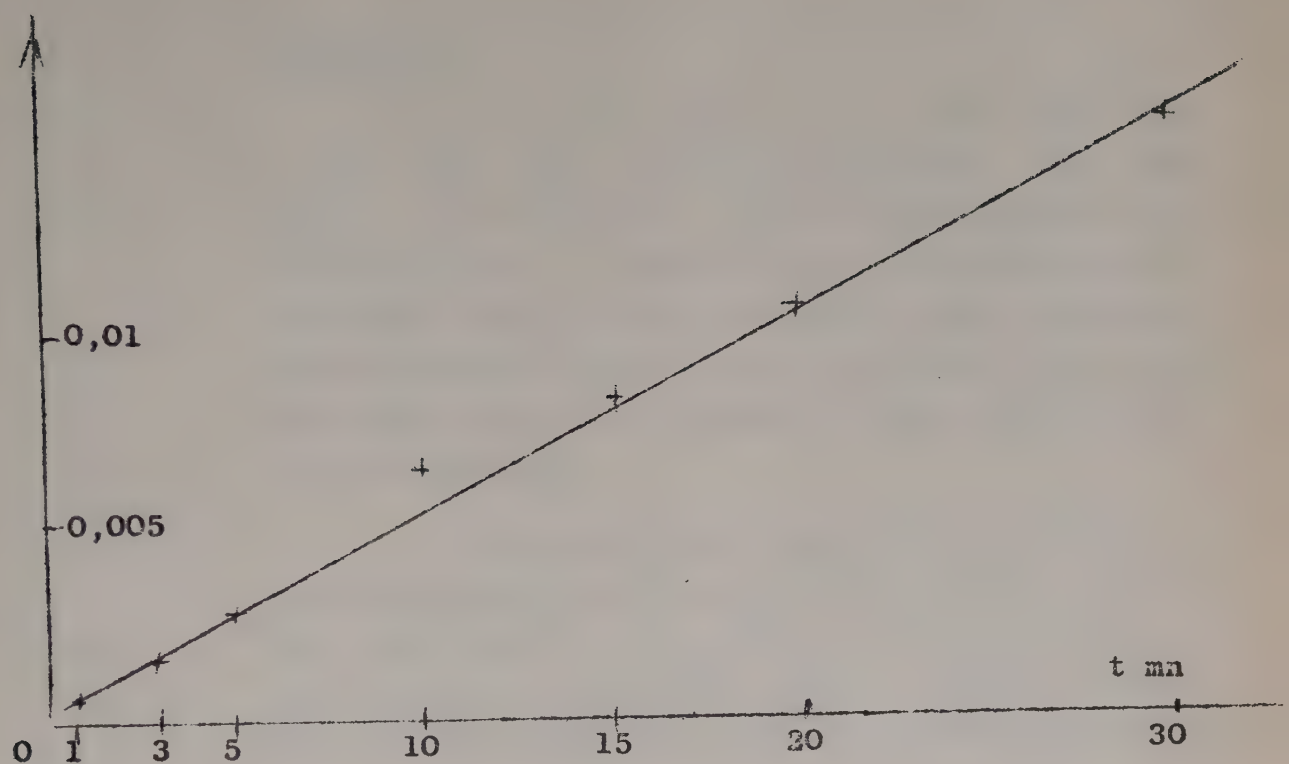


Figure 20

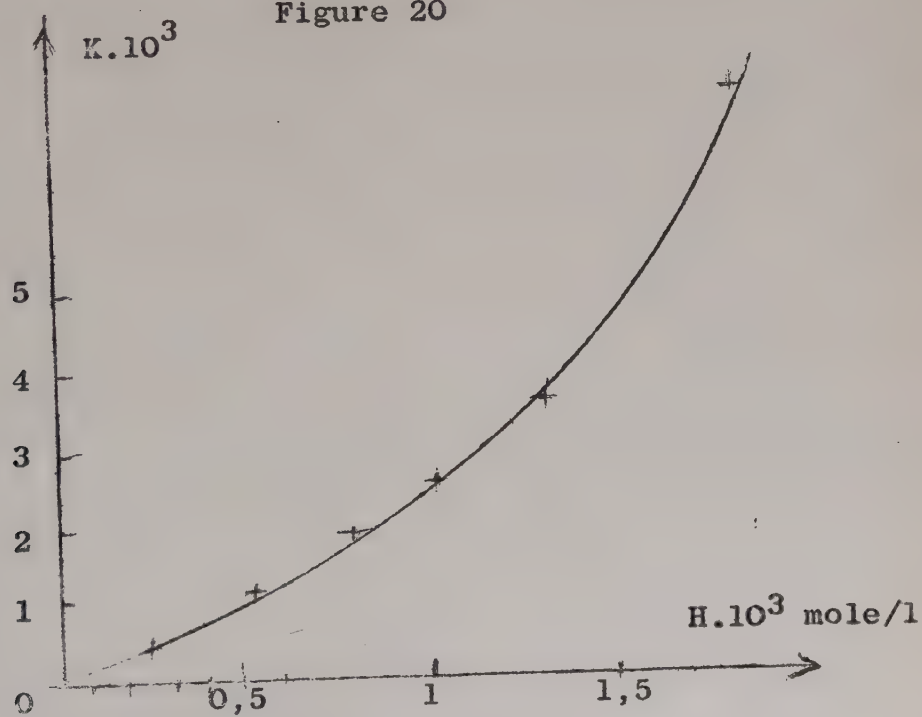


Figure 21

CONCLUSION

Il semble résulter de cette étude que l'éther éthylique du triphénylcarbinol se coupe suivant un mécanisme en quatre stades dont trois pré-équilibres. Ce dernier point différencie ce mécanisme de celui proposé pour l'éther éthylique du benzhydrol. Dans ce cas, en effet, nous avons considéré que seul le premier stade pouvait être un pré-équilibre.

L'équation cinétique établie d'après notre hypothèse de départ semble vérifiée dans une large mesure. Par contre, nous n'avons pas pu expliquer le mécanisme de la catalyse acide, les éléments dont nous disposions étant insuffisants.

QUATRIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES ETHER-OXYDES

1) - Préparation de l'éther méthyl benzylique

Nous avons préparé l'éther méthyl benzylique, par action du chlorure de benzyne sur le méthylate de soude en solution dans le méthanol.

2) - Préparation de l'éther éthylique du benzhydrol

Cet éther-oxyde a été préparé suivant la méthode de GILMAN et HOYLE (11).

On prépare le magnésien du bromobenzène auquel on ajoute une solution de benzaldéhyde dans l'éther. La réaction terminée, on ajoute une solution de sulfate d'éthyle dans l'éther.

3) - Préparation de l'éther éthylique du triphénylcarbinol

Nous avons préparé cet éther-oxyde par action du chlorure de triphényl-méthyle (12) sur l'éthylate de soude.

Les constantes physiques de ces trois éther-oxydes sont représentées dans le tableau (12)

Ether-oxydes	constantes physiques trouvées	Littérature
$C_6H_5-CH_2-O-CH_3$	$E_{15} = 58^\circ - 59^\circ$ $d_4^{20} = 0,986$	$E_{732} = 167^\circ - 168^\circ$ $d_4^{20} = 0,987$
$(C_6H_5)_2-CH-O-C_2H_5$	$E_{15} = 149^\circ - 150^\circ$ $d_4^{20} = 1,031$	$E_{732} = 288^\circ$ $d_4^{20} = 1,029$
$(C_6H_5)_3-C-O-C_2H_5$	$F = 82^\circ - 83^\circ$	$F = 78^\circ - 80^\circ$ $F = 82^\circ - 83^\circ$

TABLEAU XII

II - PREPARATION DES SULFONIMIDES

1) - Dinitro (m-m') benzènesulfonimide

a) - On prépare le méta-nitro benzène-sulfochlorure $NO_2(C_6H_5)-SO_2Cl$ par action de la chlorhydrine sulfurique, à chaud sur le nitrobenzène (13).

b) - On obtient le méta-nitro benzène-sulfonamide par action du sulfochlorure sur l'ammoniaque en solution aqueuse.

c) - Une mole de méta-nitrosulfonamide (189 g) est mélangée avec une mole de carbonate de potassium (138 g) en présence de xylène ou de toluène (environ 200 cm^3). On chauffe à reflux et

on ajoute lentement une mole de méta nitro benzène sulfochlorure (222 g). Le sel de potassium formé précipite. On le filtre, puis on le lave avec de l'alcool bouillant pour éliminer le solfonamide et le sulfochlorure qui n'ont pas réagi.

Le sel de potassium ainsi obtenu est dissous dans l'eau à 80°. On ajoute à la solution de petites quantités d'acide perchlorique concentré. Le perchlorate de potassium formé précipite, on l'élimine par filtration. Par évaporation, sous vide, de l'eau du filtrat, on récupère le sulfonimide. Le produit est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Point de fusion $F = 198^{\circ}-200^{\circ}$

Analyse $C_{12}H_9N_3O_8S_2$

Calculé %	C = 37,20	H = 2,34	N = 10,80
Trouvé %	37,00	2,36	10,75

Pour isoler le sulfonimide, on peut également traiter directement le sel de potassium par l'acide perchlorique concentré. Après quelques heures on filtre, le solide est séché sous vide et lavé au benzène bouillant. Le sulfonimide est précipité par addition d'éther de pétrole à la solution benzénique.

2) - Tétrachloro (m-m', p-p') benzène-sulfonimide

Le sulfochlorure est préparé par action à froid de la chlorhydrine sulfurique sur l'ortho dichlorobenzène en solution dans le chloroforme (14).

La suite des opérations est la même que dans le cas précédent.

On isole le sulfonimide par action directe de l'acide chlorhydrique concentré sur le sel de potassium. Le produit est recristallisé dans le benzène.

Point de fusion $F = 206^{\circ} - 208^{\circ}$

Analyse $C_{12}H_7Cl_4NO_2S_2$

Calculé %	C = 33,12	H=1,62	N=3,22	S=14,73	Cl=32,58
Trouvé %	32,98	1,64	3,40	14,20	32,30

III - METHODE DE DOSAGE (4)

1) - Principe

Dans un ballon clos, muni d'un agitateur, nous versons 100 cm^3 du mélange de coupure, constitué par une solution d'acide perchlorique et d'anhydride acétique dans l'acide acétique préparée la veille. Ce montage est placé dans un bain thermostatique à 25° . Au temps zéro, on ajoute à cette solution une quantité déterminée d'éther-oxyde. Il est essentiel d'opérer à l'abri de l'humidité, sans quoi les résultats peuvent être faussés dans une proportion importante.

A intervalles de temps réguliers, on prend avec une pipette de précision 1 cm^3 du mélange que l'on ajoute à une solution titrée d'aniline dans l'acide acétique. L'anhydride acétique restant est transformé en acétanilide : ceci demande environ quarante-cinq minutes.

Ce temps écoulé, on dose l'aniline en excès par une solution titrée d'acide perchlorique dans l'acide acétique en présence de violet cristallisé. Le virage est atteint quand le colorant passe du bleu vert au vert franc.

2) - Préparation des réactifs

a) - acide acétique

L'acide acétique du commerce est laissé quelques jours sur permanganate de potassium, afin d'éliminer l'acide formique qu'il pourrait contenir (en effet, l'acide formique est susceptible de réagir sur l'acide perchlorique pour donner de l'eau et un dégagement de CO_2).

L'acide acétique est ensuite distillé, on conserve les fractions de distillation bouillant au-dessus de 116° .

b) - Acide perchlorique dans l'acide acétique (0,025 N)

Nous avons utilisé l'acide perchlorique technique qui contient environ 30 % d'eau. Le réactif est préparé en diluant $2,5 \text{ cm}^3$ d'acide perchlorique dans 1 litre d'acide acétique.

On détermine le titre de ces solutions au moyen de solutions titrées de phtalate acide de potassium obtenues par pesée du sel et dissolution dans l'acide acétique. L'indicateur coloré est le bleu de bromophénol.

c) - Aniline dans l'acide acétique
(0,025 N)

On prépare cette solution en ajoutant environ $2,5 \text{ cm}^3$ d'aniline anhydre dans un litre d'acide acétique. Cette solution se détitre avec le temps (par formation d'acétanilide). Il est donc nécessaire de la doser avant chaque usage.

IV - METHODE DE DOSAGE PAR LA CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE CAZEUSE (DOSAGES SANS ANHYDRIDE
ACETIQUE)

Dans un ballon, nous versons 100 cm^3 du mélange de mpure, constitué par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique. Le ballon est placé dans le bain thermostatique à 25° .

Au temps zéro, on ajoute à cette solution une quantité déterminée d'éther-oxyde. A intervalles de temps réguliers, on prend avec une pipette 5 cm^3 de la solution que l'on ajoute à un mélange comprenant de la glace, 10 cm^3 de soude concentrée et 5 cm^3 d'éther. La phase étherée est extraite, puis séchée sur sulfate de soude ; elle est ensuite passée à la chromatographie en phase gazeuse.

V - CARACTERISATION DES PRODUITS DUS A LA COUPURE
DE L'ETHER METHYL-BENZYLIQUE

Nous avons effectué une réaction de coupure dans les conditions de concentration suivantes :

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Emploi de l'anhydride vanadique pour la préparation
de catalyseurs d'hydrogénation et de deshydrogénation

VU et APPROUVE,

Clermont-Ferrand, le 18 Octobre 1963

Le Doyen :

P. REMY

Vu et Permis d'imprimer

Clermont-Ferrand, le 28 Octobre 1963
N° 33/63

Le Recteur :

E. LAPALUS

